GEOCHEMISCHE UND ISOTOPENGEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN THERMALWÄSSERN AUS DER URACH-KIRCHHEIMER WÄRMEANOMALIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von

BRUNO KOLLER

aus Aalen

1980

80 346

GEOCHEMISCHE UND ISOTOPENGEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN THERMALWÄSSERN AUS DER URACH-KIRCHHEIMER WÄRMEANOMALIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
BRUNO KOLLER
aus Aalen
1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	10. Juni 1980
Dekan:	Prof.Dr. H.Friedrichsen
1. Berichterstatter:	Prof.Dr. H.Friedrichsen
2. Berichterstatter:	Prof.Dr. G.Einsele

Für meine Eltern
und für meine
Geschwister

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0070

Inhalsverzeichnis

Seite

Vorwort
Liste der Abbildungen
Liste der Tabellen
Der Korrelationskoeffizient
Abstract

1.Einleitung 1
2.Problemstellung 3
2.1.Einführung in die Isotopengeochemie 3
2.2.Die Isotopenzusammensetzung von Thermalwässern 4
2.3.Die chemische Zusammensetzung von Thermalwässern 7
2.3.1.Die Klassifizierung von Wasser 7
2.3.2.Verschiedene Arten von geothermalen Systemen 8
2.3.3.Wichtige chemische Bestandteile von Thermalwässern 8
2.4.Die chemischen Thermometer 9
2.4.1.Das'Na/K Thermometer' 11
2.4.2.Das'NaKCa Thermometer' 11
2.4.3.Das'SiO_2(Quarz)Thermometer' 13
2.4.4.Das'Sulfatthermometer' 17
2.5.Geothermale Gase 17
3.Experimentelles 19
3.1.Probennahme 19
3.2.Probenaufbereitung 19
3.2.1.Elementanalyse 20
3.2.2.Karbonataufschlüsse 20
3.2.3.Oxide und Silikate (Gesamtgestein) 21
3.2.4.Sulfate:Probennahme und Aufbereitung 22
3.2.4.1.Graphit-Reduktion 23

4.Daten der Thermalwässer der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie
4.1.Probestellen 23
4.2.Bohrprofile der Thermalbohrungen 24
4.3.Isotopenuntersuchungen der Oberflächenwässer um Urach 25
4.4.δD und $\delta^{18}O$-Werte der untersuchten Thermalwässer 31
4.5.Chemische Verhältnisse in den Thermalwässern des Untersuchungsgebietes 38
4.5.1.Die verschiedenen Gruppen von Thermalwässern 39
4.5.2.Die Konzentration der Hauptelemente 42
4.5.2.1.SiO_2-Konzentrationen der Oberflächenwässer 42
4.5.2.2.SiO_2-Konzentrationen der Thermalwässer 42
4.6.Die Gase der Thermalbohrung Urach und der Forschungsbohrung 3,Urach 42
4.7.$\delta^{18}O$ und δD-Werte von Karbonatproben 51
4.8.Der Sulfatgehalt der Thermalwässer 54
4.9.Chloridgehalte sowie Sulfatkonzentrationen und das $\delta^{18}O$ der Thermalwässer 60
5.Interpretation 61
5.1.Ergebnis der Temperaturbestimmung mit den chemischen Thermometern 61
5.2.$\delta^{18}O$-Werte von Gesteinsproben aus dem Kristallin der Forschungsbohrung 3,Urach 69
5.3.Diskussion der verschiedenen Mischmodelle 75
5.3.1.Das 'magmatische Modell' 75
5.3.2.Mischmodell ohne magmatischen Wasseranteil (Modell 1) 76
5.3.3.Erweitertes Mischmodell ohne magmatischen Anteil (Modell 2) 78
5.3.4.Mg^{2+} als Mischungsindikator 79
5.3.5.Mischungsmodell für Thermalwässer des niederthermalen Bereichs ('WSMM') 80
5.4.Modell eines Zirkulationssystems 91
6.Zusammenfassung 96
Anhang Tabelle 19 99
Literaturverzeichnis

V o r w o r t

Seit Anfang der siebziger Jahre wurde zunächst in wissenschaftlichen Kreisen die Forderung nach der Erforschung und Erschließung neuer Energiequellen laut, da sich abzeichnete, daß die fossilen Energieträger bei stetig wachsendem Verbrauch bald erschöpft sein würden.
Der breiten Bevölkerung wurde durch die 'Ölkrise' von 1973 ebenfalls drastisch vor Augen geführt, daß die Versorgung mit fossilen Brennstoffen, vor allem dem Erdöl, in Zukunft wichtige Probleme aufwerfen wird.
Neben der Erkenntnis, daß diese Rohstoffe nicht in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen, daß mit ihnen also rationeller und sparsamer gewirtschaftet werden muß, wurde den westlichen Industrieländern als den wichtigsten Verbrauchern, ihre starke Abhängigkeit von den ölfördernden Ländern bewußt. Die seit diesem Zeitpunkt explosionsartig gestiegenen Preise für Rohöl zeigen deutlich, daß diese Länder erkannt haben, welche Bedeutung sie für die Industrienationen besitzen.
Ein anderer Effekt der Verteuerung dieses wichtigen Rohstoffes war die verstärkte Hinwendung des Interesses zur Erschließung von Energiequellen, denen aus verschiedenen Gründen bis dahin keine sonderliche Beachtung teilgeworden war, die in dieser veränderten Lage jedoch mehr Aufmerksamkeit auf sich zogen. Neben der favorisierten Kernenergie haben sich nun Wissenschaftler der Erforschung der Solar-, Wind- und Gezeitenenergie gewidmet. Daneben stellt die Energie, die aus geothermischen Lagerstätten gewonnen werden kann, eine vielversprechende Alternative dar.
In den klassischen Pionierländern dieser Energieart, in denen geothermische Energiegewinnung schon seit längerer Zeit betrieben wird, nutzt man solche Lagerstätten entweder um Wärme zu gewinnen oder um Strom zu erzeugen. So steht in Larderello, Italien, einem Land, das zu den ersten gehörte in denen geothermische Forschung betrieben wurde, das älteste geothermische

Kraftwerk der Welt überhaupt; es wurde schon 1904 in Betrieb genommen. Im Jahre 1978 produzierte dieses Kraftwerk zusammen mit dem des benachbarten Monte Amiata 420.6 MW, rund 3% des italienischen Strombedarfs.
Selbst dort, wo das vorhandene Potential nicht ausreicht um Strom zu erzeugen, bietet sich aber immer noch die Möglichkeit der Raumheizung und der Nutzung aller Art von Brauchwasser an. So wird zum Beispiel in Island mehr Energie aus geothermalen Lagerstätten gefördert als überhaupt verbraucht werden kann.
Aber nicht nur in Europa, sondern vor allem in Japan, Neuseeland, den westlichen USA, der Sowjetunion, Mexiko und einer Reihe weiterer Länder arbeiten heute Kraftwerke, die ihre Energie aus geothermalen Lagerstätten beziehen.
Inzwischen sind in den USA schon erfolgreich Versuche durchgeführt worden, nicht nur natürliche geothermale Systeme auszunutzen, sondern durch das sogenannte 'hot dry rock' Verfahren, bei dem trockenem, heißem Gestein durch Aufbrechen und einen künstlich erzeugten Wasserkreislauf Wärme entzogen wird, neue Wege zur Erschließung geothermischer Energie zu begehen.
Das könnte für solche Länder von Nutzen sein, die keine wichtigen natürlichen geothermischen Lagerstätten besitzen.
Die vorliegende Untersuchung ist Teil eines Untersuchungsprogramms, das anläßlich der Durchführung des obengenannten Verfahrens, zum ersten Mal auf europäischem Boden, in Urach, Bd.-Wttbg., durchgeführt wurde.
Naturgemäß tauchen bei der Anwendung neuer Methoden und Techniken Schwierigkeiten auf, werden viele Erkenntnisse gewonnen und neue Fragen aufgeworfen. Einige dieser Fragen sollen in der vorliegenden Arbeit beantwortet werden.

Liste der Abbildungen Seite

1. Isothermenkarte der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie 1
2. (a) oben, Zusammenhang zwischen δD und $\delta^{18}O$ von meteorischen Wässern
(b) unten, Zusammenhang zwischen der mittleren Jahrestemperatur eines geographischen Ortes und dem mittleren $\delta^{18}O$-Wert der meteorischen Wässer dieses Ortes 6
3. Löslichkeit von amorphem SiO_2 und Quarz in Wasser bei gesättigten Wasserdampfdrucken 14
3a. Löslichkeit von Quarz im Bereich von 25 °C bis 100 °C 15
4. Apparat zur Abtrennung von elementarem Wasserstoff aus Wasserproben 21
5. Apparat zur Umsetzung von $BaSO_4$ 24
6. Bohrprofile nach Unterlagen der Bäderverwaltungen und nach Carlé (1974, 1975) 25
7. (a) $\delta^{18}O$-Werte des Wassers der Diegelequelle, ermittelt im Zeitraum Sommer 1977 bis Frühj. 1979 29
(b) δD-Werte des Wassers der Diegelequelle, ermittelt im Zeitraum Sommer 1977 bis Frühj. 1979 29
8. Mittlere $\delta^{18}O$ und δD-Werte der Thermalwässer aus der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie 32
9. (a) $\delta^{18}O$-Werte der Thermalwässer von Urach und Bad Boll im Meßzeitraum Sommer 1977 bis April 1979
(b) δD-Werte der Thermalwässer von Urach und Bad Boll im Meßzeitraum Sommer 1977 bis April 1979 33
10. (a) $\delta^{18}O$-Werte der Thermalwässer aus der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie im Meßzeitraum Sommer 1977 bis Frühjahr 1979
(b) δD-Werte der Thermalwässer aus der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie im Zeitraum Sommer 1977 bis Frühjahr 1979 36
11. Logarithmische Darstellung der Löslichkeitskurven von Quarz und amorphem SiO_2 nach Daten von Siever (1962). Der Zusammenhang zwischen der Reservoirtemperatur und dem SiO_2-Gehalt der Thermalwässer 45

12. $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ der CO_2-Proben aus der Thermalbohrung Urach, während des Meßzeitraums März 1976 bis April 1979 47
13. Ergebnisse der $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ Bestimmung von Karbonaten und dem CO_2 der Forschungsbohrung 3, Urach und der Thermalbohrung Urach 49
14. $\delta^{18}O$ von gelöstem Sulfat und assoziiertem Wasser 57
15. SO_4^{2-}/Cl^- der verschiedenen Thermalwässer und die Teufe des Aquifers aus dem sie stammen 59
16. Sulfatkonzentrationen und die $\delta^{18}O$-Werte der Thermalwässer 61
17. Ergebnisse der Temperaturbestimmung mit Hilfe der verschiedenen chemischen Thermometer 63
18. Der Zusammenhang zwischen $\sqrt{Ca}/Na$ und Na/K 65
19. Korrelation zwischen der ermittelten Quarz-Temperatur (T_{SiO_2}) und der Reservoirtemperatur der Thermalwässer 67
20. Zusammenhang zwischen der Reservoirtemperatur und der 'Sulfattemperatur' der Thermalwässer 68
21. $\delta^{18}O$-Werte der untersuchten Gesamtgesteinsproben aus dem Kristallin zwischen 1600 und 3330 m Teufe 73
22. Modell zur Erklärung der möglichen Mischverhältnisse bei den Thermalwässern der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie 77
23. Skizze des Mischungsmodells für Wässer des niederthermalen Bereichs ohne Dampfabscheidung 81
24.-31. Anteil des Kaltwassers an der Thermalmischung und Temperatur des heißen Tiefenwassers 83
32. Korrelation zwischen dem Anteil des kalten Wassers und der Reservoirtemperatur der Thermalw. 89
33. Modell des Zirkulationssystems thermaler Wässer im Bereich der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie 92
34. Verschiedene geothermische Gradienten und deren Beziehung zu den Temperaturen der Thermalwässer 93
35. Zunahme der Quarz-Temperatur mit der Tiefe 94

Liste der Tabellen

1. Schichtdicke der Hauptwasserleiter (in m)
2. $\delta^{18}O$, δD Werte des Wassers der Diegelequelle
3. $\delta^{18}O$, δD Werte der Oberflächenwässer im Raum der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie
4. Liste der untersuchten Thermalquellen
5. Mittelwerte der Isotopendaten der Thermalwässer vom Sommer 1977 bis Frühjahr 1979
6. Mittelwerte der Hauptelemente von Messungen im Zeitraum Sommer 1977 bis Frühjahr 1979
7. Konzentrationen der Hauptelemente, Chlorid und Sulfatkonzentrationen, sowie pH-Werte der Thermalwässer
8. Molare Verhältnisse der wichtigsten Hauptelemente
9. Isotopendaten des CO_2 Urach, gemessen von 1976 bis 1979
10. Analysen von Gasproben aus der Therme Urach sowie aus der Forschungsbohrung 3, Urach
11. Isotopendaten von CO_2 Gasproben der Thermalbohrung Urach, und der Forschungsbohrung 3, Urach verglichen mit CO_2 aus anderen Thermalgebieten
12. Karbonatproben aus der Forschungsbohrung 3, Urach und von anstehendem Muschelkalk
13. $\delta^{18}O$ von H_2O und Sulfat, sowie Sulfat und Chloridwerte der Thermalwässer in der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie
14. $\delta^{18}O$ von Gips und Anhydritproben aus der Forschungsbohrung 3, Urach
15. Molare SO_4^{2-} Verhältnisse in den untersuchten Thermalquellen
16. Ergebnis der Temperaturbestimmung mit Hilfe der verschiedenen chemischen Thermometer (in ^{o}C)
17. $\delta^{18}O$ Werte von Kristallinproben der Forschungsbohrung 3, Urach

18a. Kaltwasseranteile und maximal erreichte Temperatur nach den verschiedenen Modellen

18b. Maximale Temperatur der Heißwasserkomponente (^{o}C) nach dem 'WSMM' Mischmodell

19. Einzelanalysen, gemessen während des Zeitraums Sommer 1977 bis April 1979

Der Korrelationskoeffizient

Der Korrelationskoeffizient,als lineares Gleichheitsmaß,ist folgendermaßen definiert:

$$R_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X}) (Y_i - \overline{Y})}{S_n^2 (X) S_n^2 (Y)}}$$

Dabei ist die Streuung der Stichprobe X definiert:

$$S_n^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2$$

entsprechend für die Streuung der Stichprobe Y :

$$S_n^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2$$

$\overline{X}$ und $\overline{Y}$ sind die Mittelwerte der Zufallsvariablen X und Y:

$$\overline{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} X_i$$

$$\overline{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} Y_i$$

Abstract

A large area with an unusually high geothermal gradient of up to 11 ^{o}C/100 m exists on the margin of the Swabian Alb in South-West Germany.This anomaly,which is of elliptical shape, extends about 150 km ENE,and is some 40 km wide.Several fracture zones with a main strike direction of WSW-ENE are present within the area.At the center of the anomaly,near the towns of Urach and Neuffen, some 335 upper Miocene (Tortonian) volcanic pipes are located.Within this area several wells have been drilled which yielded water temperatures up to 60^{o}C. Isotopic and chemical measurements clearly indicate that these waters have been derived directly from meteoric surface waters without any significant oxygen isotopic exchange with the host rock.

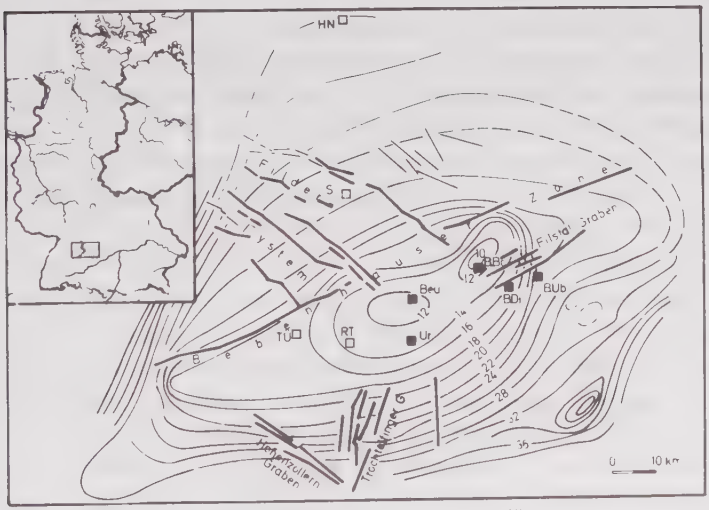
In most cases,two or more aquifers,which can be distinguished isotopically and chemically,were tapped in each bore-hole. The depths of the aquifers range from 350 - 770 m below the surface and the host rock consists mainly of Triassic lime-stone and sandstone.The different thermal waters vary in their isotopic compositions from $\delta^{18}O$ = -10.0 ^{o}/oo (δD = -68.4 ^{o}/oo) to $\delta^{18}O$ = -11.4 ^{o}/oo (δD = -75.8 ^{o}/oo).Even within one formation such as the Upper Muschelkalk,meteoric waters with three differ-ent isotopic compositions have been found.These differences are interpreted as the result of the mixing of a deep circulating component with a shallower,colder component.Two waters with unusually light $\delta^{18}O$ values seem to require a different,more elevated recharge area.

The application of chemical thermometers (Na/K, NaKCa,chalcedony, SiO_2, sulphate) produces considerably different temperature estimations.Na/K and NaKCa yield values which seem to be too high,while the estimated quartz temperatures are in reasonable agreement with temperatures measured by geophysical methods for the bottom of the sedimentary column.Temperatures from the sulphate thermometer are very close to the measured reservoir temperatures.

No evidence for a shallow (< 30 km) magmatic heat source has been found.The geothermal anomaly is therefore interpreted as primarily the result of convective heat transport.Circulation of meteoric waters heated by a normal temperature gradient has been made possible by the extensive fracture system.

1. Einleitung

Seit langer Zeit schon ist das Gebiet der mittleren Schwäbischen Alb bekannt als ein Areal mit beträchtlich erhöhtem Wärmefluß (von Mandelsloh, 1844). Später, als dann mehrere Meßpunkte zur Verfügung standen zeichnete Carlé (1958), (1974), eine Karte mit Isogeothermen. Diese zeigt ein ellipsenförmiges Gebilde, welches sich mit seiner Längsachse südlich der Bebenhäuser Bruchzone ca. 150 km in EW-Richtung von Schramberg bis Steinheim erstreckt. Seine Nord-Süd Ausdehnung beträgt etwa 40 km. Das Zentrum der Anomalie befindet sich bei Bad Boll (Göppingen). Dort wurde ein Gradient von 10.9°C/100 m gemessen, bei Neuffen 9.0°C/100 m und Urach 7.5°C/100 m (Abb. 1).



Die Wärmeanomalie der mittleren Schwabischen Alb
Nach CARLÉ 1974

Abb. 1. Isothermenkarte der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie (Isothermen in m/°C) nach Carlé (1974). U=Urach, Beu=Beuren, B.Boll=Bad Boll, Bd.Ditzb.=Bad Ditzenbach, Bad Üb.=Bad Überkingen, S=Stuttgart, HN=Heilbronn, RT=Reutlingen, TÜ=Tübingen

Das Gebiet der Anomalie wird von zahlreichen kleineren und größeren Verwerfungs- und Störungssystemen durchsetzt (Carlé, 1955; Illies, 1978). Da ist einmal die schon erwähnte 'schwäbisch' (ENE) streichende Bebenhäuser Bruchzone, parallel dazu versetzt der Filstal-Graben, das sogenannte Filder-System und der Hohenzollerngraben, die beide NW-streichen. Dort wo sich diese Systeme vergittern, finden sich rund 33o Vulkanschlote aus dem Oberen Miozän. Sie galten lange als die oberirdisch sichtbaren Ausläufer eines in die Kruste eingedrungenen Magmenkörpers, in welchem man auch die Ursache für den erhöhten Wärmefluß in der Gegend vermutete. Magnetische Messungen von Mäussnest (197o) haben jedoch keinen Hinweis auf eine solche Magmentkammer ergeben. 1977 wurde deshalb bei Urach, dicht neben der Thermalbohrung, eine Forschungsbohrung niedergebracht, die die Sedimentbedeckung durchteufte und bis auf 3334 m u. Gel. in das Grundgebirge reicht. Mit Hilfe verschiedener geowissenschaftlicher Methoden wie Seismik, Magnetotellurik, Gravimetrie, Seismologie sollten genauere Angaben über Art und Sitz der Wärmequelle gemacht werden. Da die Arbeiten im Augenblick noch nicht vollständig abgeschlossen sind, läßt sich zum jetzigen Zeitpunkt darüber noch keine schlüssige Aussage machen. Jedoch scheint sich die Annahme von Mäussnest (197o) für das Nichtvorhandensein eines Magmenkörpers in relativ geringer Tiefe zu bestätigen (Hoffers, 1978). Der Beitrag dieser Arbeit umfaßte die Bestimmung der $^{18}O/^{16}O$, D/H Isotopenverhältnisse der Oberflächenwässer und der Thermalwässer in diesem Gebiet, um eventuelle Zirkulationssysteme nachweisen zu können, bzw. inwieweit Reaktionen des Wassers mit dem Gestein stattgefunden haben und welche geologische Aussagen daraus gewonnen werden können. Die Überprüfung der Anwendbarkeit chemischer Thermometer war ein weiterer Untersuchungs-Schwerpunkt. Daraus lassen sich unter günstigen Voraussetzungen Hinweise auf die thermische Geschichte eines Wassers ableiten.

2. Problemstellung

2.1. Einführung in die Isotopengeochemie

Für die meisten geochemischen Fragestellungen, die sich mit der Verteilung von stabilen Isotopen in verschiedenen Substanzen beschäftigen, genügt es die Differenz der absoluten Isotopenverhältnisse eines Isotops zwischen zwei Substanzen zu kennen. Die An- oder Abreicherung eines Isotops z.B. ^{18}O in einer Probe (Pr) relativ zu einem Standard (Std) wird durch den δ-Wert ausgedrückt:

$$\delta^{18}O_{Pr-Std} = (^{18}O/^{16}O)_{Pr} - {}^{18}O/^{16}O_{Std}) \; / \; (^{18}O/^{16}O_{Std}) \cdot (1ooo) \quad (1)$$

Da diese Differenzen gewöhnlich sehr klein sind, multipliziert man den Bruch mit 1ooo und gibt δ in (^{o}/oo) an. Der δ-Wert ist also die Differenz der Isotopenverhältnisse zwischen einer Probe und einem Standard ausgedrückt in (^{o}/oo). Eine Probe mit einem $\delta^{18}O$ Wert von + 1o ist also gegenüber einem Standard um 1o^{o}/oo angereichert oder 'schwerer'. Analoges gilt für die Verhältnisse $^{13}C/^{12}C$, $^{2}H/^{1}H$ etc (Epstein, 1959). Der international verwendete Standard für Sauerstoff und Wasserstoff ist die mittlere Zusammensetzung des Meerwassers, SMOW (Craig, 1961 b). $\delta^{13}C$ wird meist auf den Standard PDB bezogen (Gonfiantini, 1977; Craig, 1957; Coplen, Clayton, 1973; O'Neil, Adami, Epstein, 1975; Baertschi, 1976; Gonfiantini, 1978; Garlick, 1969; Friedmann, O'Neil, 1977). Alle in der Arbeit angegebenen Isotopenverhältnisse sind auf diese beiden Standards bezogen. Für manche Probleme ist es notwendig die Fraktionierung eines Isotops zwischen zwei Substanzen zu kennen. Der Isotopenfraktionierungsfaktor α zwischen zwei Substanzen A und B ist definiert als:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2)$$

R_A bzw. R_B stehen für Isotopenverhältnisse also bsp. $^{18}O/^{16}O$, D/H. etc. Diese Fraktionierung läßt sich auch in den δ-Werten, den Größen, die im Labor gemessen werden, ausdrücken

$$\alpha_{A-B} = \frac{1+ \delta_{A/1ooo}}{1+ \delta_{B/1ooo}} = \frac{1ooo + \delta A}{1ooo + \delta B} \quad (3)$$

2.2. Die Isotopenzusammensetzung von Thermalwässern

Bei fast allen auf der Erde gefundenen Thermalwässern handelt es sich um meteorische Wässer, d.h. solches Wasser, das schon einmal am hydrologischen Kreislauf von Evaporation aus den Ozeanen, Kondensation, Präzipitation und schließlich Einsickerung in den Untergrund, teilgenommen hat. Craig (1963) zeigte, daß diese Thermalwässer ähnliche Deuteriumgehalte haben wie die lokalen Niederschläge, daß sie aber meist im ^{18}O-Gehalt gegenüber diesen angereichert sind (Abb. 2a). Craig interpretierte diese Ergebnisse dahingehend, daß die Thermalwässer hauptsächlich aus zirkulierenden Wässern bestehen, die bei höheren Temperaturen mit dem Gestein mit welchem sie in Kontakt stehen, Sauerstoff ausgetauscht haben und somit 'schwerer' wurden. Der Befund von Craig wurde in vielen nachfolgenden Untersuchungen bestätigt (Giggenbach, 1971; Mizutani, 1972; Mc Murtry, Fan, Coplen, 1977; Mariner, Willey, 1976; Truesdell, Nathenson, 1977; Forester, Taylor, 1976; Taylor, 1971, 1977; Sakai, Matsubaya, 1977; Arnason, 1977; Clayton et al., 1966; Clayton, Steiner, 1975; Bosch et al., 1974; Eslinger, Savin, 1973). Aber auch die tiefzirkulierenden heißen Wässer, die mit dem Gestein Sauerstoff ausgetauscht haben, stammen letzlich von meteorischen Wässern ab. Beiträge wie z.B. juveniles bzw. magmatisches Wasser, so zeigten die Untersuchungen, können nur einen geringen Anteil ausmachen. Solche magmatischen Wässer müßten nach Taylor (1967) einen $\delta^{18}O$-Wert von $+7.5^{o}/oo$ bis $+9^{o}/oo$ haben und einen δD-Wert von $-25^{o}/oo$ bis $-3o^{o}/oo$ (Matsubaya et al., 1963). Andere als meteorische Wässer sind von Barnes (197o) sowie White et al. (1973); White (1957 b), (1974) beschrieben worden. Die kalten, jungen Komponenten von Mischungen aus Tiefenwässern und meteorischen Wässern sind durch Tritiummessungen nachgewiesen (Begemann, Libby, 1957; Begemann, 1963; Libby, 1959; Vinogradov, 1968). Um die Isotopenzusammensetzung von Thermalwässern interpretieren zu können ist es daher wichtig die Deuterium und Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung der lokalen Niederschläge, Oberflächenwässer und Quellen sowie des Grundwassers zu kennen. Dabei eignen sich als Repräsentanten der durchschnittlichen $\delta^{18}O$ bzw. δD-Zusammensetzung des meteorischen Wassers an einem Ort am besten Quellen mit einigermaßen konstanter Schüttung. Weniger

geeignet sind stehende Gewässer, die der Evaporation unterliegen und große Flüsse, die unkontrollierbaren Zustrom von Wasser aus entfernten, anderen Einzugsbieten haben können, das möglicherweise eine andere Isotopenzusammensetzung besitzt. Dansgaard(1964) fand, daß zwischen der mittleren Jahrestemperatur eines Ortes sowie dem δD und $\delta^{18}O$ der meteorischen Wässer dieses Ortes ein Zusammenhang besteht. Mit zunehmender geographischer Breite, d.h. abnehmender mittlerer Jahrestemperatur, tritt jeweils eine Abreicherung der schweren Isotope ein (Abb. 2b). Eine Abnahme im ^{18}O und D-Gehalt ist außerdem mit zunehmender Höhe beobachtet worden (Moser, Stichler, 197o; Ehhalt, Knott, Nagel, Vogel, 1963; Stahl, Aust, Dounas, 1974; Eichler, 1964; Zimmermann, Zötl, 1971; Dansgaard, 1953, 1954, 1961, 1964; Epstein, Mayeda, 1953; Friedmann et al., 1963). An einem bestimmten Ort beeinflussen saisonale Schwankungen (Gonfiantini, Togliatti, Tongiorgi, 1963); sowie Evaporationseffekte (Hitchon, Krouse, 1972; Craig et al. 1963) überdies noch die Isotopenverhältnisse. Die Wasserstoffisotope werden proportional zu den Sauerstoffisotopen fraktioniert. Als Konsequenz gibt es eine weltweite Korrelation zwischen δD und $\delta^{18}O$ von meteorischen Wässern. Diese beträgt angenähert:

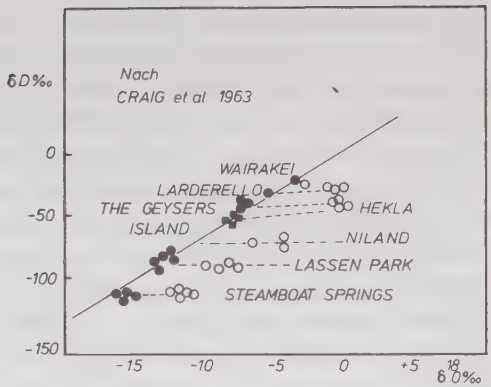
$$\delta D = 8\ \delta^{18}O + 1o \qquad (4)$$

(Craig, 1961 a; Dansgaard, 1964). Man bezeichnet diese Gerade als die 'Meteorische Wasserlinie' (MWL) (Abb. 2a). Man kann diese Gleichung auch in einer allgemeineren Form angeben und erhält:

$$\delta D = 8\ \delta^{18}O + b \qquad (3)$$

Die Größe von 'b' hängt dabei hauptsächlich von den jeweiligen meteorologischen und kinetischen Bedingungen ab, unter denen der atmosphärische Wasserdampf gebildet wurde (Gat und Carmi, 197o). Nir (1967) sowie Dinçer und Payne (1971) fanden für Niederschlagswässer im östlichen Mittelmeerraum mit seiner niedrigen relativen Luftfeuchtigkeit 'b'-Werte von + 22. Für Niederschlagswässer des Schwarzwaldes, am Rand der Oberrheinebene, wurden 'b'-Werte von +1o.7 gemessen (Friedrichsen, 1979 unver.) Thermalwasser, dessen Sauerstoff mit dem Sauerstoff des umgebenden Gesteins ausgetauscht

2a



2b

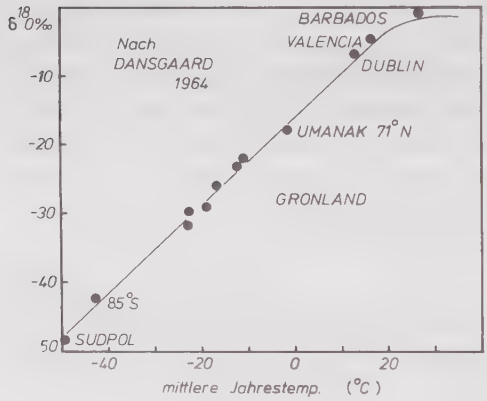


Abb. 2a (oben) Zusammenhang zwischen δD und $\delta^{18}O$. Die Punkte und Quadrate repräsentieren die Daten der meteorischen Wässer, die Kreise die der entsprechenden Thermalwässer. Die durchgezogene Linie stellt die Meteorische Wasserlinie (MWL) dar.

Abb. 2b (unten) Zusammenhang zwischen der mittleren Jahrestemperatur eines geographischen Ortes und dem mittleren $\delta^{18}O$ Wert der meteorischen Wässer dieses Ortes.

hat, zeigt eine Verschiebung von der Kurve (Gl. 4) weg zu 'schwereren' $\delta^{18}O$-Werten hin (Abb. 2a). Die Größe dieser Sauerstoffverschiebung hängt ab von der Temperatur, dem Grad des erreichten Gleichgewichts, dem $\delta^{18}O$ des Gesteins vor dem Isotopenaustausch und dem Massenverhältnis Gestein/Wasser. Unter günstigen Voraussetzungen kann dieses Verhältnis aus den Isotopendaten von Gestein und Wasser abgeschätzt werden (Taylor, 1971, 1977; Truesdell, Frye, 1977; Panichi et al., 1974; Garlick, 1969).

2.3. Die Chemische Zusammensetzung von Thermalwässern

2.3.1. Die Klassifizierung von Wasser

Thermalwässer haben verglichen mit Oberflächenwässern einen erhöhten Gehalt an gelösten Stoffen (Hitchon, Friedmann, 1969; James, 1968; Matsubaya et al., 1973; Ellis, 1967, 197o, 1973, 1975, 1976; Sigvaldason, 1973; Mahon, 197o, 1973, Truesdell, 1974, 1976; Arnórsson et al., 1974, 1978; White, 1974; Barnes, Hem, 1973; D'Amore et al., 1977; Fricke, Michel, 1974). Ellis und Mahon (1964), (1977), Arnórsson et al. (1974) geben einen Überblick über die Chemie in geothermalen Systemen. Schon White (1957) hatte Wasser nach seinem genetischen Ursprung in verschiedene Typen klassifiziert.

a) juveniles Wasser
b) magmatisches Wasser
c) meteorisches Wasser
d) konnates Wasser
e) metamorphes Wasser

Großen Einfluß auf die Konzentrationen der im Wasser gelösten Stoffe hat die Zusammensetzung des umgebenden Gesteins in welchem das Wasser zirkuliert oder stagnierend in Kontakt steht.

2.3.2. Verschiedene Arten geothermaler Systeme

Zwei Haupttypen von geothermalen Systemen können zunächst unterschieden werden.(1) Zyklische Systeme in denen vorwiegend Wasser meteorischen Ursprungs tief zirkuliert, sich aufheizt und wieder aufsteigt. Solche Systeme werden durch hohe Wärmemengen, die den Wasserdurchlauf beschleunigen bevorzugt und sind meist relativ jung (Yellowstone).(2) Speichersysteme, in denen das Wasser über geologisch lange Zeiträume verweilt und in sich als Formationswasser aufgeheizt wird. In Aquiferen sedimentärer Gesteine gibt es Übergänge zwischen beiden Systemen. Die zyklischen Systeme unterteilt man noch nach der Art der vermuteten Wärmequelle in solche die hohe Temperaturen haben und an rezenten Vulkanismus gebunden sind, Hochtemperatursysteme in Zonen mit känozoischer tektonischer Aktivität die nicht an Vulkanismus gebunden sind, und schließlich Warmwassersysteme in Gegenden mit normalem oder leicht erhöhtem Wärmefluß (Ellis, Mahon 1977).

2.3.3. Wichtige chemische Bestandteile von Thermalwässern

Wässer in Gebieten mit vulkanischen Wärmequellen sind vorwiegend meteorischer Herkunft. Hier sind die Konzentrationen leicht löslicher Komponenten wie Cl, B, Br, Li, As an deren Gehalt im Gestein und an die Temperatur im Untergrund gebunden, nicht jedoch an Mineralgleichgewichte. Ellis u. Mahon (1964,1967) u. Mahon (1967) führten Experimente durch die zeigten, daß Cl und B besonders gut aus Basalten und Andesiten herausgelöst werden, noch bevor eine hydrothermale Änderung des Gesteins zu beobachten war. Für diese Komponenten, die durch einfache Lösung von Gesteinsoberflächen und Brüchen zustandezukommen scheinen, ist wohl die zu erwartende Konzentration in der Lösung durch das Verhältnis Gestein/Wasser bestimmt. Ein Verhältnis von 10-20 scheint Cl^--Konzentrationen von einigen tausend ppm zu erzeugen. Da die Verhältnisse dieser 'konservativen' Elemente durch eine Dampfabscheidung nicht verändert werden, kann man sie dazu benützen um in einem Gebiet die Ausdehnung von Aquiferen nachzuweisen oder eine gemeinsame Tiefenkomponente von Thermalwässern zu belegen. Die Konzentrationen der weniger leicht löslichen

Bestandteile wie SiO_2, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Rb^+, K^+, Na^+, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-} sind abhängig von der Temperatur, der Löslichkeit bestimmter Minerale, von Mineralgleichgewichten und dem pH der Lösung. Dabei spielt CO_2 eine wichtige Rolle, da ein großer Teil z.B. des Na^+ und K^+ durch Reaktionen von gelösten CO_2 mit dem Gestein entsteht, wobei Tonmineralien, Bikarbonat und Alkalionen gebildet werden (Fournier, Truesdell, 197o). Ellis (197o) fand daß bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die Werte der Ionenaktivitäten von Na^+/H^+, K^+/H^+; $Ca^+/(H^+)^2$, $Mg^{2+}(H^+)^2$ für ein Wasser, das mit feldspathaltigen Gesteinen im Gleichgewicht ist, beinahe konstant sind. Das pH dieser Untergrundwässer wird dabei gewöhnlich von einem Gleichgewicht zwischen Lösung und Aluminosilikaten der sekundären Mineralvergesellschaften kontrolliert. Wässer aus sedimentären, vor allem kalkigen, Aquiferen, haben relativ hohe Anteile an Bikarbonat, Ca^{2+} und Mg^{2+}. Prozesse, die Änderungen im Lösungsgehalt und in den Konzentrationen solcher Wässer hervorrufen sind Präzipitation und Lösung von Mineralien (bsp. Calcit, Anhydrit), Rekristallisation des Gesteins zu neuen Mineralvergesellschaftungen, Hydratation und Dehydratation von Mineralen, Bakterientätigkeit (bsp. SO_4^{2-}) Änderungen des Redoxpotentials oder des pH, Mischung mit anderen Wässern und Ultrafiltration durch Tone und Schiefer (Ellis, u. Mahon, 1977). In Tiefenwässern sind häufige gesteinsbildende Elemente wie Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} und Mn^{2+} nur relativ gering konzentriert. Hochsalinare Wässer können auch durch weniger komplexe Vorgänge wie Lösung von Evaporiten zustande kommen. In normalen Oberflächenwässern und in Quellwässern ist das Verhältnis Cl^-/SO_4^{2-} kleiner als in hydrothermalen Wässern, wegen der Oxidation von H_2S zu Sulfat. Verliert ein Wasser Gas, so hat das ein Ansteigen des pH zur Folge. Ellis (1967); Truesdell u. Singers (1971) führen das auf folgende Reaktion zurück.

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O \qquad (5)$$

2.4. Die Chemischen Thermometer

Änderungen der Temperatur und auch des Drucks nehmen Einfluß auf die Gleichgewichtskonzentrationen in geothermalen Flüssig-

keiten.Soll ein bestimmtes chemisches Gleichgewicht als Geothermometer benützt werden um Temperaturen im Untergrund zu messen, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten genügend langsam sein, sodaß sich die relativen Konzentrationen nicht ändern, wenn das Thermalwasser an die Oberfläche gelangt. Andererseits darf die Reaktion jedoch nicht so langsam sein, daß es während der Zeit des Aufenthalts im Reservoir nicht zur Einstellung eines Gleichgewichts kommen kann. Fournier et al. (1974), Truesdell u. Fournier (1977) machen die folgenden Annahmen:

(1) In der Tiefe spielen sich temperaturabhängige Reaktionen ab.

(2) Die Elemente, die an diesen Reaktionen beteiligt sind müssen in genügend hoher Konzentration vorhanden sein.

(3) Zwischen Gestein und Wasser stellt sich ein Gleichgewicht ein.

(4) Steigt das Wasser an die Oberfläche, so ändert sich seine Zusammensetzung nicht oder nur wenig, ebenso findet Rückäquilibrierung nur in geringem Maße oder gar nicht statt.

(5) Heißes Wasser aus der Tiefe mischt sich nicht mit kälterem, oberflächennahem Wasser.

Seit einiger Zeit haben drei verschiedene Thermometer bevorzugte Anwendung gefunden, so das ältere 'Na/K-Thermometer', das 'Na KCa-Thermometer' und das 'SiO_2-Thermometer'. Das 'Sulfatthermometer' ist ebenfalls verstärkt benützt worden. Es galt nun zu prüfen, ob diese auf die untersuchten Wässer anwendbar sind und wie gut die damit erzielten Ergebnisse untereinander übereinstimmen und realistisch sind. Dabei muß immer im Auge behalten werden, daß diese Ionenthermometer eigentlich nur anwendbar sind, wenn die beteiligten Kationen aus Feldspäten herausgelöst werden, vorzugsweise in Gesteinen granitischer Zusammensetzung. Ungeachtet dieser Tatsache sind jedoch auch in Aquiferen mit anderer Gesteins-Zusammensetzung gute Erfolge erzielt worden (Ellis, 197o; Fournier u. Truesdell, 1973).

2.4.1. Das 'Na/K-Thermometer'

Arbeiten von White (1965, 1968, 197o); Ellis u. Mahon (1967); Ellis (1967, 197o) beschäftigen sich mit den Variationen des atomaren Na^+/K^+-Verhältnisses in natürlichen Wässern und dessen Abhängigkeit von der Temperatur. Sie nahmen an, daß im Temperaturbereich von etwa 175-2oo°C dieses Verhältnis durch ein Gleichgewicht des Wassers mit Albit und K-Feldspat kontrolliert wird:

$$K^+ + \text{Na-Feldspat} = \text{K-Feldspat} + Na^+ \qquad (6)$$

Es stellte sich jedoch heraus, daß dieses Thermometer für Temperaturen unter 1oo-12o°C nicht die gewünschten Ergebnisse erbrachte, sondern zu hohe Werte liefert und deshalb für diesen Temperaturbereich nicht anwendbar ist. Seine Vorteile für die Anwendbarkeit auf Wässer mit Temperaturen>2oo°C liegen in seiner geringen Neigung zur Rückäquilibrierung, daß es nicht durch Evaporation beeinträchtigt wird und daß bei einer Verdünnung durch kältere Wässer, die nur sehr geringe Anteile an Na^+ und K^+ haben, dieses Verhältnis nicht entscheidend verändert wird, so daß die Temperatur, die beim Ionenaustausch erreicht worden war, weiterhin angezeigt wird. Gute Ergebnisse sollten in neutralen oder alkalischen Wässern zu erzielen sein, bei denen $\log \sqrt{Ca^{2+}}/Na^+ \leq$ o.5 ist.

$$t°C = \frac{855.6}{\log (Na/K) + o.8573} - 273.15 \quad \text{(Na, K in ppm) (White, Ellis)} \qquad (7)$$

$$t°C = \frac{777}{\log (Na/K) + o.7o} - 273.15 \quad \text{(Fournier, Truesdell 1973)} \qquad (8)$$

2.4.2. Das 'NaKCa-Thermometer'

Fournier und Truesdell (1973) brachten dann eine Verbesserung, indem sie ihren Vorstellungen Rechnung trugen, daß durch eine Korrektur mit Ca^{2+} ein möglicher Austausch der Kationen Ca^{2+} und Na^+ zwischen der festen Phase z.B. einem Plagioklas und der Lösung mitberücksichtigt wurde. Trotz der Tatsache, daß

die absolute Menge von gelöstem Ca^{2+} normalerweise durch die Löslichkeit von Calcit kontrolliert wird, nehmen sie an, daß Ca^{2+} als Konkurrent von Na^{+} und K^{+} an Silikatreaktionen teilnimmt, und deshalb der Gehalt an wässrigem Na^{+} und K^{+} durch die Konzentration an gelöstem Ca^{2+} beeinflußt wird. Dieser Tatbestand wird durch folgende empirische Gleichung dargestellt (Fournier u. Truesdell, 1973, 1976).

$$t^{\circ}C = \frac{1647}{\log (Na/K) + \beta \log (\sqrt{Ca}/Na) + 2.24} - 273.15 \qquad (9)$$

Na, K, Ca sind in mol/l angegeben. Der Faktor ß ist definiert als:

ß = 4/3 für $\sqrt{Ca}/Na > 1$ und $t < 100^{\circ}C$
ß = 1/3 für $\sqrt{Ca}/Na < 1$ oder t 4/3 > $100^{\circ}C$

Die thermodynamischen Grundlagen zu dieser Gleichung wurden von Shikazano (1976); Michard, Fouillac (1976); Fouillac, Michard (1977) diskutiert. Pačes (1975) stellte eine systematische Abweichung des Thermometers für Wässer mit Temperaturen unter $75^{\circ}C$ und CO_2-Partialdrucken > 10^{-4} atm fest und berechnete für diesen Fall einen Korrekturfaktor. Fouillac, Michard (1977) belegen gute Ergebnisse wenn in der Tiefe ein Gleichgewicht zwischen K-Feldspat, Na-Plagioklas und Waïrakite ($Ca\,Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$) herrscht, schlechte Temperaturwerte jedoch für CO_2-reiche Wässer des Massif Central. Michard, Fouillac (1976) unterscheiden die Anwendung dieses Thermometers für Temperaturbereiche von 100-375°C und < 100°C. Sie erklären die Beziehung zwischen Temperatur und der Formel von Fournier und Truesdell (1973) im Bereich <100°C durch eine Zunahme der Gesamtkonzentration der gelösten Salze mit der Temperatur. $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^{+}$ nimmt ab, wenn die Gesamtkonzentration ansteigt, d.h. die aus der Formel errechnete 'Temperatur' nimmt mit der Konzentration zu. Die Temperatur ist jedoch nicht der einzige Effekt, der die Gesamtkonzentration beeinflußt. Diese ist in gut drainierten Systemen niedriger als in weniger gut drainierten Systemen gleicher Temperatur und zeigt damit eine zu niedrige Temperatur an. In einem stagnierenden, gespannten System hingegen wird die Gesamtkonzentration höher sein; darüberhinaus besteht die Möglichkeit, daß die Lö-

sung an $CaCO_3$ gesättigt wird und Ca^{2+} weniger schnell als Na^+ und K^+ zunimmt. Dann wird $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ zu klein und die Temperatur, die das Geothermometer ergibt, zu hoch. Das Thermometer wird auch beeinflußt, wenn sich verdünntes Oberflächenwasser zumischt, da Ca^{2+} quadratisch in die Gleichung eingeht.

2.4.3. Das 'SiO_2 (Quarz)-Thermometer'

SiO_2 kommt in hydrothermalen Gebieten als Quarz, Chalcedon und amorphes SiO_2 in verschiedenen Tiefen vor. Davon ist Quarz die stabilste Form mit der geringsten Löslichkeit (Abb. 3). Diese wird durch das Vorhandensein gelöster Salze nicht entscheidend beeinflußt (Fournier, Rowe, 1966; v.Engelhardt, 1973); Kamiya, Shimokata (1974) stellten jedoch fest, daß eine Beschleunigung der Lösung von pulverisiertem Quarz in Gegenwart von gelösten Salzen eintrat. Der Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit von Quarz wird erst in der Nähe der kritischen Temperatur des Wassers beträchtlich. Die Temperatur nimmt generell mit der Tiefe zu und führt zu einer fortschreitenden Umwandlung von amorphem SiO_2 in Christobalit, Chalcedon und Quarz (Ellis, Mahon, 1977). Kieselsäure in Lösungen, die bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht mit Quarz oder amorphem SiO_2 ist, liegt in monomerer Form, wahrscheinlich als H_4SiO_4, vor. Die Löslichkeit von amorpher SiO_2 zeigt eine Abhängigkeit vom pH der Lösung und nimmt ab pH 8 mit steigendem pH stark zu, während in Wässern mit pH<8 die Löslichkeiten von amorphem SiO_2 und Quarz nahezu unabhängig vom pH sind (v.Engelhardt, 1973). Da aber die meisten Thermalwässer neutral sind oder leicht sauer, hat das pH oft keinen entscheidenden Einfluß auf die Löslichkeit der SiO_2 Modifikationen. Oft wurde beobachtet, daß die SiO_2 Ablagerungen heißer Wässer an der Oberfläche amorph sind und von der Lösung und Wiederausfällung von amorpher Kieselsäure bei geringeren als der Reservoirtemperatur stammen (Fournier u. Rowe, 1966). Verschiedene Autoren bestimmten auch sehr unterschiedliche Löslichkeiten von Quarz und amorphem SiO_2 (Lenher u. Merrill, 1917; Alexander et al., 1954; White et al., 1956; Morey et al., 1962, 1964; Krauskopf, 1956; Okamoto et al., 1957; Kitahara, 196o; Mahon, 1966).

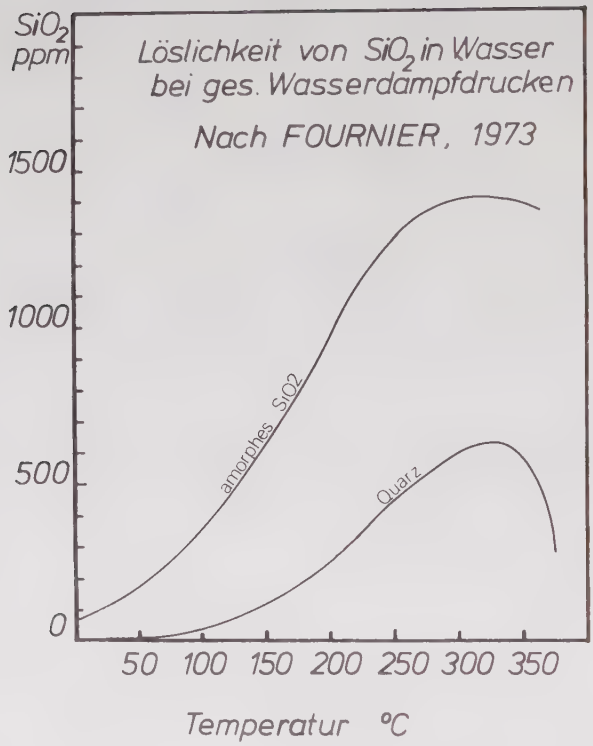


Abb. 3. Löslichkeit von amorphen SiO_2 und Quarz in Wasser bei gesättigten Wasserdampfdrucken

Das SiO_2 Geothermometer, welches auf der Löslichkeit von Quarz beruht, hat weitverbreitete und erfolgreiche Anwendung gefunden. Fournier und Rowe (1966), Mahon (1966) haben nach Vorarbeiten von Bödvarsson (196o), als erste quantitative Beziehungen zwischen der Reservoirtemperatur eines geothermalen Systems und dem SiO_2-Gehalt der Wässer der damit in Verbindung stehenden

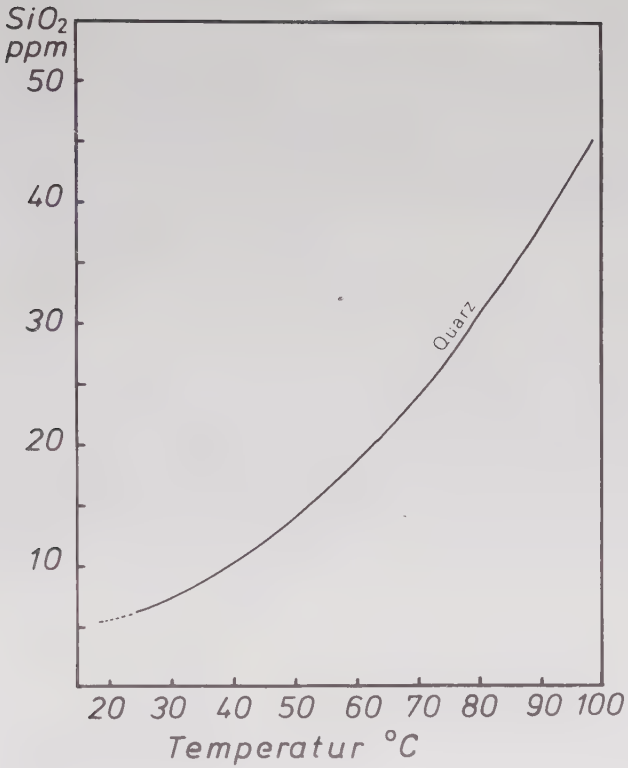


Abb.3a.Löslichkeitskurve von Quarz im Bereich von 25 °C bis 100 °C,berechnet nach Gleichung 11.
Vergrößerter,überhöhter Ausschnitt aus Abb.3.

heißen Quellen hergestellt.Nach der Literatur arbeitet dieses 'Thermometer' am besten im Temperaturbereich von 15o °C - 225°C. Im Temperaturbereich unter 15o °C liegen hingegen kaum Untersuchungen vor,die dieses Thermometer beschreiben.Oberhalb 225°C neigt SiO_2 dazu sich sehr schnell auf veränderte Temperaturbedingungen einzustellen,wobei man Rückäquilibrierung schon nach wenigen Stunden festgestellt hat.Das heißt,bei einem Aufstieg und einer damit verbundenen Abkühlung des Wassers wird SiO_2 abgelagert, während unter 1oo °C Quarz bei einem solchen Prozess nur langsam ausgefällt wird.Bei niedrigeren Temperaturen als 1oo °C kontrollieren möglicherweise Chalcedon,Christobalit oder amorphes SiO_2 die Konzentration von gelöstem SiO_2 (Fournier,197o; Fournier u.Rowe, 1962; Arnórsson,197o;Arnórsson,1975).Ein Wasser kann somit seinen SiO_2-Gehalt bei einer Temperatur im Gleichgewicht mit Quarz bekommen haben,oder auch bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur durch Lösung von abgelagertem,amorphen SiO_2 (Abb. 3).Dabei muß bei der Anwendung der Thermometer geachtet werden (Barret u.Pearl, 1976;Swanberg u.Morgan, 1979).

Formeln

SiO_2 in ppm

Quarz,adiabatische Abkühlung

$$t\ ^{o}C = \frac{1533.5}{5.768 - \log SiO_2} - 273.15 \quad (1o)$$

Truesdell (1976), (1975a)

Quarz,konduktive Abkühlung

$$t\ ^{o}C = \frac{1315}{5.2o5 - \log SiO_2} - 273.15 \quad (11)$$

Truesdell (1976)

Chalcedon,konduktive Abkühlung

$$t\ ^{o}C = \frac{1o15.1}{4.655 - \log SiO_2} - 273.15 \quad (12)$$

Truesdell (1976)

2.4.4. Das 'Sulfatthermometer'

Sulfate sind wichtige primäre und sekundäre Mineralien in Sedimentgesteinen. Rafter und Mizutani (1967) versuchten als erste isotopische Gleichgewichtstemperaturen zu messen, welche auf Bestimmungen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung von Wasser und dem darin gelösten Sulfat beruhten. Diesem Austausch liegt die folgende Reaktion zugrunde:

$$1/4\ S^{16}O_4^{2-} + H_2{}^{18}O = 1/4\ S^{18}O_4^{2-} + H_2{}^{16}O \qquad (13)$$

Der Fraktionierungsfaktor ist dabei eine Funktion der Temperatur. Lloyd (1968); Mizutani u. Rafter (1969); Mizutani (1972); Holser u. Kaplan (1966)) haben diese Faktoren für das System Sulfat(gel)-Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Ihre Ergebnisse zeigen im Temperaturbereich von 1oo-2oo°C hinreichend gute Übereinstimmung.

Lloyd (1968), $SO_4^{2-}{}_{gel.}\text{-}H_2O$

$$1000\ \ln SO_4^{2-}\text{-}H_2O = 3.25 / (10^6/T^2) - 5.6 \qquad (14)$$

Mizutani, Rafter (1969)

$$1000\ \ln SO_4^{2-}\text{-}H_2O = 2.88 / (10^6/T^2) - 4.1 \qquad (15)$$

Die Temperatur ist dabei in K angegeben. In neutralen und alkalischen Lösungen <2oo°C sind die Austauschgeschwindigkeiten der Sauerstoffisotope zwischen SO_4^{2-} und H_2O sehr langsam. Auch hier liegen kaum Erfahrungen für den Bereich unter 1oo °C vor. Lloyd (1968) zeigte, daß die Austauschrate auch vom pH der Lösung abhängt. So beschleunigen niedre pH-Werte den Austausch beträchtlich. Cortecci (1973, 1974), berechnete die Austauschrate als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration und der Temperatur.

2.5. Geothermale Gase

H_2O und CO_2 machen gewöhnlich 9o% der Gase eines Geothermalgebietes aus, der Rest, meist H_2S, CH_4, H_2, N_2 bilden nur einen geringen Prozentsatz. Auch höhere Kohlenwasserstoffe sind nur

in geringen Mengen vorhanden. Solche geothermalen Systeme sind nicht notwendigerweise an aktive Vulkangebiete gebunden, und das Gas kann aus organischem Material entstanden sein, aus dem Mantel stammen, bei der Metamorphose mariner Karbonate gebildet worden sein oder aus in meteorischen Wässern gelöstem CO_2 (Hayaski, Yamasaki, 1974; Barnes, Irwin, White, 1978; Galimov, 1968; Beskrovny et al., 1975; Stahl, Schoell, Wendt, 1973; Craig, 1953; Ellis, 1957). In Neuseeland wurde z.B. ^{14}C sowohl in der gasförmigen als auch der wässrigen Phase einer Thermalquelle festgestellt, woraus man schloß, daß es sich dabei um atmosphärisches CO_2 handelte, welches mit dem Grundwasser in die Tiefe gelangt war oder aus der Zersetzung von organischem Material stammte, welches ebenfalls mit Wässern nach unten gebracht wurde (Hulston u. Mc Cabe, 1962 a). Reaktionen zwischen einer Phase und dem umgebenden Gestein sind in vielen Fällen für den Gehalt an CO_2 verantwortlich. Beispielsweise die Reaktion mit SiO_2 in verschiedener Form (am-SiO_2, Qz.,Tonminerale) oder mit Karbonaten, welche schon bei relativ niedren Temperaturen ablaufen kann.

$$CaCO_3 + H_2O = Ca(OH)_2 + CO_2 \qquad (16)$$

Mills u. Urey (194o) stellten fest, daß in einem System in dem Bikarbonat vorhanden ist, dieses Sauerstoff mit Wasser nur über die reversible Bildung von CO_2 durch einfache Hydratation austauscht, wenn pH < 8 ist,

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad (17)$$

Während das Karbonation seinen Sauerstoff nur langsam mit dem Wasser austauscht. Analoge Gleichungen kann man für den ^{13}C-Austausch angeben. Bei der anorganischen Karbonatbildung spielen im wesentlichen Gleichgewichtsprozesse eine Rolle.

$$CO_2 \text{ (gas)} \longrightarrow CO_2 \text{ (gelöst)} \longrightarrow HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{=} \qquad (18)$$

Zwischen diesen Phasen stellen sich temperaturabhängige Fraktionierungen ein. Diese wurden von Deuser et al. (1967); Wendt (1968) und Emrich et al. (197o)) untersucht. ^{13}C geht dabei bei der Bildung des Bikarbonats bevorzugt in das HCO_3^--Molekül, so-

daß mit zunehmender Temperatur CO_2 (gas) relativ an ^{13}C abgereichert wird (Mook et al., 1974).

3. Experimentelles

3.1. Probennahme

Wasserproben wurden in 25o ml Glasflaschen gesammelt, die mit einem Schraubdeckel dicht verschlossen waren. Vor der isotopischen Analyse, gewöhnlich innerhalb einer Woche nach Eintreffen im Labor, wurden die Proben gefiltert. Gasproben wurden in evakuierten Probengefäßen aufgefangen die Phosphorpentoxid enthielten, um vorhandenes Wasser zu binden. Im Labor wurde dann das CO_2 ausgefroren (Thompson u. Barnes, 1964; Browne, Skougstad Fishmann, 197o; Nehring u. Truesdell, 1977; Presser u. Barnes, 1974; Barnes, 1964).

3.2. Probenaufbereitung

Die Wasserproben wurden für die Sauerstoffanalyse nach der Äquilibrierungsmethode von Epstein u. Mayeda (1953) aufbereitet. Dazu wurden 1o ml der Wasserprobe in einem Glaskölbchen bei der Temperatur flüssiger Luft eingefroren und das Kölbchen dann evakuiert. Über das Eis schichtet man 5 ml CO_2 aus einer handelsüblichen Flasche und äquilibriert CO_2 und Wasser mindestens 2 Stunden in einem Schüttelbad bei konstanter Temperatur. Gewöhnlich beträgt diese Äquilibrierungstemperatur 25.1°C. Da bei dieser Temperatur aber Kondensationsbildung im Kölbchen auftrat, wurde eine Probe mehrmals bei 25.1°C äquilibriert und dann mehrmals bei 18.1°C. Bei dieser Temperatur trat keine Kondensation auf und die Sauerstofffraktionierung zwischen CO_2 und H_2O war um 1.19°/oo größer als bei 25.1°C. Alle untersuchten Wasserproben wurden dann bei 18°C äquilibriert. Nach dem Äquilibrieren wurde dann das ausgetauschte CO_2 zusammen mit dem Wasser wieder bei der Temperatur flüssiger Luft eingefroren, danach in einem Aceton-Trockeneisbad aufgetaut, wobei das CO_2 flüchtig wird, das Wasser jedoch gefroren bleibt. Das so ausgetauschte CO_2

wird dann bei der Temperatur von flüssiger Luft in ein evakuiertes Probengefäß eingefroren und nach dem Auftauen gemessen. Die Meßgenauigkeit beträgt ±o.1°/oo

z.B. Meßserie der Probe 415

Nr.	$\delta^{18}O(^{o}/oo)$
1	-13.35
2	-13.37
3	-13.47
4	-13.38

(Bottinga, Craig, 1969; Blattner, 1973; Blattner et al., 1978). Die Messungen sind korrigiert für Ventilmischungseffekte, sowie für den ^{18}O-Gehalt des Flaschen-CO_2 (Craig, 1957). Für die D/H Bestimmung wurden ca. 3-5 µl der Wasserprobe mit einer Mikroliterspitze durch ein Septum in den evakuierten Reaktionsraum eingebracht und bei 79o°C über Uran reduziert. Der entstehende Wasserstoff wurde bei einer Temperatur flüssiger Luft auf Aktivkohle aufgefroren. Die Genauigkeit der Methode beträgt ±1°/oo (Friedmann, 1953), (Abb. 4).

3.2.1. Elementanalyse

Die Hauptelementanalysen wurden mit Hilfe der AAS-Methode (in einer Luft/Azetylen Flamme) durchgeführt. Die relative Meßgenauigkeit beträgt ±1%. SiO_2 wurde in einer Azetylen/Lachgas Flamme analysiert, bei einer Genauigkeit von ±2% (Luecke, 1971).

3.2.2. Karbonataufschlüsse

Karbonate wurden nach der Methode von Mc Crea (195o) mit 1oo%iger Phosphorsäure aufgeschlossen und das freigesetzte CO_2 gemessen (Sharma, Clayton, 1968). Dabei wird ein Probengefäß aus Glas, das einen auf halber Gefäßhöhe im Winkel von 115° seitlich angeschmolzenen Stutzen besitzt, über einen Hahn evakuiert (Koller, 1976). In den Stutzen werden etwa 3-4 ml Phosphorsäure einpipettiert,

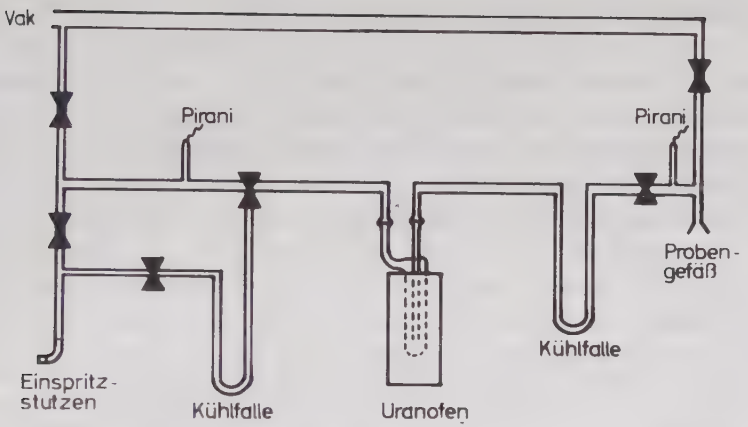


Abb. 4. Apparat zur Abtrennung von elementarem Wasserstoff aus Wasserproben.

während die Karbonatprobe in den unteren Teil des Gefäßes eingebracht wird. Nach dem evakuieren dieses 'Karbonatgefäßes' wird die Phosphorsäure zur Karbonatprobe gekippt. H_3PO_4 und $CaCO_3$ reagieren unter Bildung von CO_2. Die Reaktion wird während etwa 2 Stunden in einem Wasserbad von 25°C kontrolliert. Das CO_2 kann dann im Massenspektrometer auf seinen ^{13}C und ^{18}O-Gehalt analysiert werden.

3.2.3. Oxide und Silikate (Gesamtgestein)

Diese wurden durch Fluorination mit BrF_5 in Nickelbomben bei 650°C aufbereitet . Der dabei entstehende Sauerstoff wurde auf einem erhitzten Kohlestab zu CO_2 oxidiert (Silverman, 1951;

Clayton, Mayeda, 1963; Matsuhisa et al., 1971).

3.2.4. Sulfate: Probennahme und Aufbereitung

Gelöstes SO_4^{2-} wurde als $BaSO_4$ aus einer siedenden, angesäuerten Lösung durch Zugabe von $BaCl_2$ ausgefällt. Gips und Anhydrit wurden in $BaSO_4$ überführt und dann wie beschrieben behandelt (Lloyd, 1967). Dem Aufbereitungs und Analyseprozess für Sulfate liegt zu Grunde, daß diese, in welcher Form sie auch vorkommen mögen; als gelöstes Sulfat, Gips, Anhydrit etc., zunächst in $BaSO_4$ überführt werden. Beim gelösten Sulfat hängt die benötigte Probenmenge von dessen Konzentration ab. Die Probe wird gefiltert, um Unreinheiten zu entfernen die stören können und die Austauschersäule verstopfen. Bei geringen Sulfatgehalten und hohen Konzentrationen von H_2S ist es ratsam die Lösung schon bei der Entnahme mit Zink oder Cadmiumazetat und NaOH zu behandeln oder sie durch ein o.45 mm Membranfilter zu passieren, um Bakterien zu entfernen und so eine mögliche Oxidation von H_2S zu Sulfat zu verhindern (Mizutani, 1972). Eine Probe die genügend Sulfat enthält, mindestens 3o-5o mg sind für wiederholte Messungen nötig, wird dann durch eine Säule geschickt, die mit einem starken Anionenaustauscher gefüllt ist (BIO-Rad AG1-X85o). Dabei wird sie konzentriert und außer Na^+ werden alle Kationen entfernt (Mizutani, Rafter, 1969). Das Sulfat wird mit o.5 M NaCl-Lösung von der Säule eluiert, erhitzt und SO_4^{2-} wird durch Zugabe von o.25 M Bariumchloridlösung ausgefällt. $BaSO_4$ filtert man durch ein o.8 mm Zelluloseazetatmembranfilter ab und verascht es in einem Porzellantiegel. Eine detaillierte Beschreibung des Analysegangs findet sich bei Nehring, Bowen, Truesdell (1977); Sakai,(1977); Longinelli, Cortecci (197o); Rafter (1967); Sakai, Krouse (1971).

3.2.4.1. Graphit-Reduktion

Angewandt wurde die Methode von Sakai (1977). Das so aufbereitete $BaSO_4$ wird in einem Achatmörser zusammen mit spektralreinem Graphit im Gewichtsverhältnis 1:1 fein vermischt. Dann bringt man die Probe in ein Platinschiffchen von o.o25 mm Dicke, welches an allen Enden durch Umfalzen fest verschlossen wird. Das Schiffchen, als Widerstandselement, wird dann im Vakuum einer Heizzelle zwischen zwei Platinelektroden langsam auf eine Temperatur von ca. 1o5o°C gebracht. Dabei läuft folgende Reaktion ab:

$$BaSO_4 + 2\ C = 2\ CO_2 + BaS \qquad (19)$$

Neben CO_2 entsteht noch eine kleine Menge CO, welches durch Glühentladung zwischen zwei Platinelektroden in CO_2 überführt wird.

$$2\ CO \xrightarrow{\sim 6\ KV} CO_2 + C \qquad (19a)$$

Die Reaktion (19) läuft nach rechts ab, wenn das entstehende CO_2 fortwährend an den Glaswänden kondensiert wird. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ o.2°/oo. Gips und Anhydritproben wurden vor ihrer Ausfällung 24 Stunden in o.5 N HCl gelegt, um eventuelle Unreinheiten wie anhaftende Karbonate zu entfernen (Abb.5).

4. Daten der Thermalwässer der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie

4.1. Probestellen

Mit Ausnahme der Schwefelquelle von Bad Boll, die schon seit 156o bekannt ist, wird in den anderen Thermalbädern im Zentrum der Wärmeanomalie erst seit wenigen Jahren Thermalwasser gefördert und genützt. In Bad Ditzenbach (1969-1971), Bad Überkingen (197o), Urach (197o), Beuren (1971) und Bad Boll (1971-1972) wurden Bohrungen niedergebracht. In den meisten Fällen sind zwei oder noch mehr Thermalaquifere angetroffen worden. Jedoch waren der Stubensandstein einerseits und vor allem der Obere

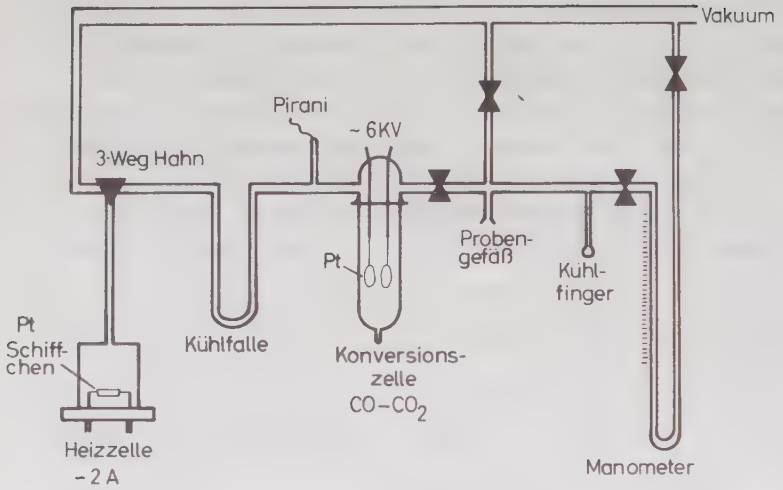


Abb. 5. Apparat zur Umsetzung von $BaSO_4$ in CO_2

Muschelkalk, diejenigen Schichten mit der ergiebigsten Wasserführung. Abb. 6 zeigt die Bohrprofile der verschiedenen Thermen. Eine genaue Beschreibung der Profile findet sich bei Carlé (1975); Carlé (1974); Carlé, Groschopf (1972).

4.2. Bohrprofile der Thermalbohrungen

Aus den Profilen, die nach Unterlagen der Bäderverwaltungen bzw. Carlé (1975), (1974) zusammengestellt wurden, ist zu erkennen, daß trotz der relativ geringen räumlichen Entfernung von max. 3o km in welcher die Bohrungen abgeteuft wurden, die einzelnen Schichten recht unterschiedliche Mächtigkeiten haben, vor allem aber in sehr unterschiedlicher Tiefenlage einsetzen. Das topographische Niveau ist bei allen etwa 412- 43o m NN.

Die Mächtigkeiten der wichtigsten thermalwasserführenden Schichten nehmen im Stubensandstein von Westen nach Osten leicht zu,im Muschelkalk jedoch leicht ab (vgl.Abb.6.).

Tab. 1.Schichtdicke der Hauptwasserleiter in m

Stufe	Urach	Beuren	B.Boll	B.Ditzenb.	B.Überkg.
Stubensdst.	59	78	91	98	93
O.Muschelk.	75	60	62	45	53

Der Stubensandstein wird fast zur Hälfte aus grobkörnigen Sandsteinen aufgebaut.Seine Gesamtmächtigkeit deutet auf eine Randlage zum Beckentiefsten hin.Im Oberen Muschelkalk,meist aus feinkristallinen Kalken aufgebaut,ist oft die Trennung von Ceratiten und Trochitenschichten nicht mehr möglich.Die Stratigraphie belegt die mehr randlichen Bereiche des Muschelkalkmeeres.In Bad Boll steht der Ruhewasserspiegel des mo bei 145 m u. Gel.(262 m NN), in Urach bei 144 m u. Gel.Nach Carlé (1974) bildet der Ausstrich des Muschelkalks am östlichen Schwarzwaldrand das Einsickerungsgebiet der Thermalwässer, während der Neckar bei Bad Cannstatt den Vorfluter darstellt. Obwohl im Gebiet von Bad Boll keine kartierbare Verwerfungen erkennbar waren,scheinen im Untergrund klaffende,wassererfüllte Klüfte vorhanden zu sein.Die Stubensandsteinwässer zeichnen sich allgemein durch hohe Na^+-Gehalte aus,bei geringen Erdalkaligehalten,während die Muschelkalkwässer in bedeutenden Mengen Na^+, K^+ und Ca^{2+} führen.

4.3.Isotopenuntersuchungen der Oberflächenwässer um Urach

Seit Sommer 1975 wurden im Raum der geothermischen Anomalie zahlreiche (27) Quellen auf ihre $\delta^{18}O$-Zusammensetzung untersucht.Deuteriumbestimmungen konnten erst ab Mai 1977 durchgeführt werden.Dabei zeigte sich,daß vor allem die Wässer der Quellen mit starker Schüttung (> 5 l/s) relativ konstante $\delta^{18}O$-Werte (und auch δD-Werte) aufweisen wie z.B. der Uracher Wasserfall, der Gütersteiner Wasserfall;wohingegen die Wässer

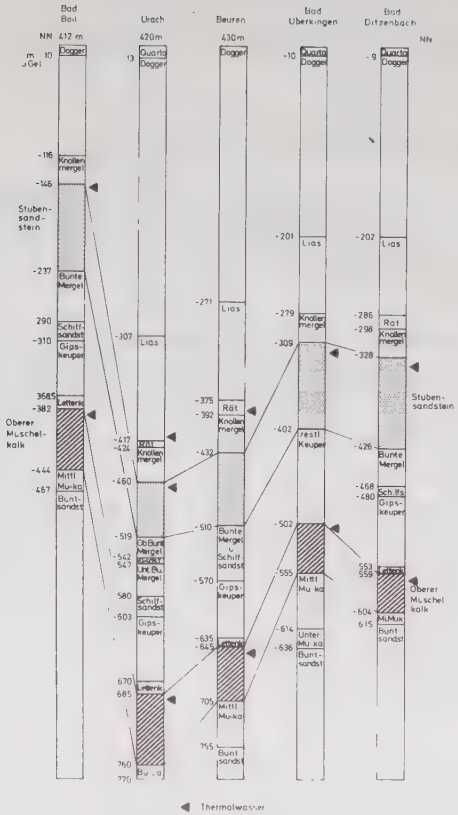


Abb. 6. Bohrprofile der Thermalbohrungen nach Unterlagen der Bäder und nach Carlé (1975), (1974). Punktsignatur der Stubensandsteinquifer. Schraffierte Signatur Muschelkalkaquifer

der kleineren Quellen, die meist im Karst entspringen, im $\delta^{18}O$ von -8.4 bis -11.5 °/oo variieren. Das Wasser der Diegelequelle (DQ) wurde als am besten repräsentativ für die mittlere δD und $\delta^{18}O$-Zusammensetzung der meteorischen Quell- und Grundwässer dieser Gegend angesehen. Sie ist gefaßt und entspringt aus dem Weiß-

jura∝ (w∝). Den anderen Quellen gegenüber hat ihr Wasser eine um ~1°C leicht erhöhte, mittlere Temperatur von 1o.2°C, was wohl auf eine längere Verweilzeit im Untergrund schließen läßt. Bei den untersuchten Oberflächenwässern handelt es sich um Erms, Fils und andere kleine Flüsse. Bei der Erms darf man davon ausgehen, daß ihr Einzugsgebiet südlich und südöstlich Urach auf der Albhochfläche in durchschnittlich 7oo m NN liegt.

Tab. 2. $\delta^{18}O$, δD des Wassers der Diegelequelle, Abb. 7a, 7b

Datum	Quelle	$\delta^{18}O$(°/oo)	δD(°/oo)
16. 7.75	DQ	-1o.5	-74.o (1)
26. 8.75	DQ	-1o.3	-72.4 (1)
16.1o.75	DQ	- 9.9	-69.2 (1)
21.11.75	DQ	-1o.3	-72.4 (1)
16. 1.76	DQ	-1o.2	-71.6 (1)
15. 8.77	DQ	-1o.4	-69.9 (1)
1. 9.77	DQ	-1o.2	-65.9
1o. 9.77	DQ	-1o.5	-67.3
2o. 9.77	DQ	-1o.7	-68.6
3o. 9.77	DQ	-1o.3	-68.1
1o.1o.77	DQ	-1o.1	-66.o
2o.1o.77	DQ	- 9.2	-67.3
1o.11.77	DQ	- 9.9	-68.9
2o.11.77	DQ	-1o.7	-67.5
13.12.77	DQ	- 9.6	-68.8
1o.12.77	DQ	-1o.9	-68.8
2o.12.77	DQ	-11.o	-72.6
3o.12.77	DQ	-1o.9	-69.6
4. 2.78	DQ	-1o.8	-7o.5
5. 5.78	DQ	-1o.8	-72.5
1. 6.78	DQ	-1o.4	-7o.7
5. 7.78	DQ	-1o.6	-7o.6
1. 8.78	DQ	-1o.5	-69.o
1. 9.78	DQ	-1o.5	-69.o
27.11.78	DQ	-1o.7	-71.o
18.12.78	DQ	-1o.6	-68.4
29. 1.79	DQ	-1o.6	-67.9
3. 3.79	DQ	-1o.5	-65.7

(1) berechnet $\delta D = 8\ \delta^{18}O + 1o$

Der Mittelwert aller gemessenen Oberflächenwässer beträgt bei $\delta^{18}O$ = -1o.1°/oo, bei δD -71.o°/oo. Das Wasser der Diegelequelle alleine hat ein $\delta^{18}O$ von -1o.4°/oo und ein δD von -68.9°/oo. Bezieht man alle Oberflächenwässer mit ein, dann ist die Craig'sche Beziehung recht genau erfüllt. Wasser der Diegelequelle für sich alleine genommen ergibt jedoch den Zusammenhang

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 14.7 \qquad (2o)$$

Die Änderungen im $\delta^{18}O$ und δD der Diegelequelle mit der Zeit sind in der Abb. 7a, 7b dargestellt. Es ist kein sehr deutlicher Bezug zwischen Jahreszeit und Isotopenverhältnis zu erkennen. Der Unterschied zwischen Regen und Schneeproben von bis zu $9.2^{o}/oo$ im $\delta^{18}O$ und $46^{o}/oo$ im δD ist aber beträchtlich. Eine der Schneeproben (SK) stammt vom nördlichen Schwarzwald aus 1ooo m Höhe. Sie ist im $\delta^{18}O$ um $2^{o}/oo$ 'leichter' als Schneeproben der Schwäbischen Alb, die zur gleichen Zeit gesammelt wurden (Tab. 3).

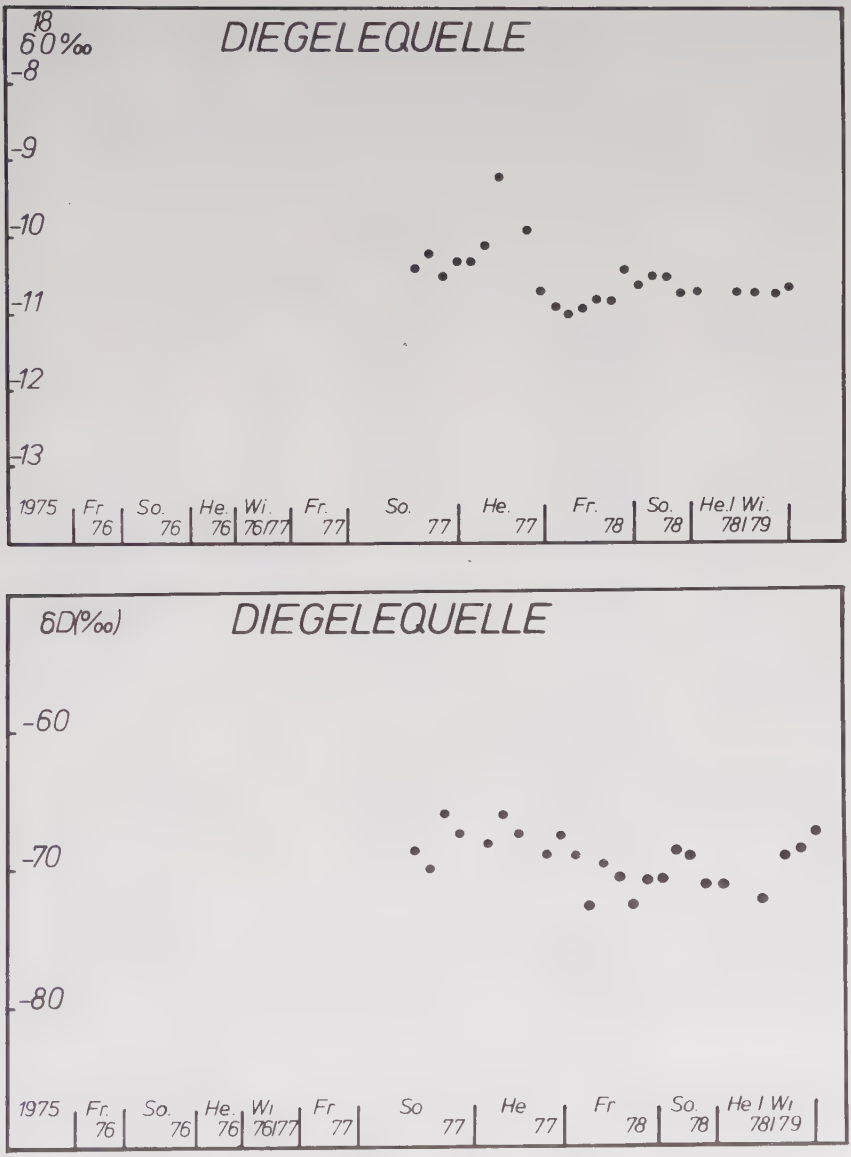


Abb. 7a.(oben), 7b.(unten) $\delta^{18}O$ und δD Werte des Wassers der Diegelequelle ermittelt im Zeitraum Juni 1977 bis April 1979. Der Durchmesser der Punkte entspricht einem Meßfehler von $\pm$ o.1°/oo im Fall von $\delta^{18}O$ und $\pm$ 1°/oo bei δD.

Tab. 3. $\delta^{18}O$, δD Oberflächenwässer im Raum der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie

Datum	Quelle	$\delta^{18}O$(‰)	δD(‰)
1. 8.77	UW	-1o.2	-68.5
1. 9.77	UW	-1o.4	-68.7
29. 9.77	UW	-1o.8	-68.o
13.12.77	UW	-1o.4	-68.o
16. 7.75	Erms	- 9.9	--
26. 8.75	Erms	- 9.5	--
16.1o.75	Erms	- 9.8	--
21.11.75	Erms	-1o.6	--
16. 1.76	Erms	-1o.3	--
1. 8.77	Erms	- 9.6	-68.5
1. 9.77	Erms	-1o.3	-67.8
13.12.77	Erms	-1o.o	-7o.6
5. 5.78	Erms	-1o.7	-7o.4
13. 7.78	Erms	-1o.7	-69.o
13. 3.79	Erms	-11.2	-67.9
13.12.77	Fils	-11.2	-7o.o
5. 5.78	Fils	-11.3	-71.6
13. 7.78	Fils	-11.o	--
2.1o.78	Fils	-1o.8	--
12. 3.79	Fils	-1o.8	--
13.12.77	BB-Bach	- 9.8	-61.2
5. 5.78	BB-Bach	-11.o	-7o.7
13. 7.78	BB-Bach	-1o.5	-71.9
27.11.78	BB-Bach	-1o.5	-69.6
12. 3.79	BB-Bach	-1o.9	-66.9
13.12.77	BD-Bach	-1o.o	-69.2
5. 5.78	BD-Bach	-11.o	-7o.7
13. 7.78	BD-Bach	-1o.5	-71.9
27.11.78	BD-Bach	-1o.5	-69.6
12. 3.79	BD-Bach	-11.3	-69.5
26. 8.75	RW	- 7.9	--
16.1o.75	RW	- 6.7	--
21.11.75	RW	-12.4	--
16. 1.76	RW	- 9.5	--
18. 2.78	Schnee	-15.9	-1o5.9
12. 3.78	Schnee	-15.4	-1o5.9
14. 2.78	Schnee (SK)	-17.4	-129.2 (1)

(1) berechnet nach $\delta D = 8\ \delta^{18}O + 1o$

4.4. δD -und $\delta^{18}O$-Werte der untersuchten Thermalwässer

Sauerstoff-und Wasserstoffisotopenuntersuchungen der Oberflächenwässer und des Thermalwassers von Urach wurden seit 1975 durchgeführt (Koller, 1976).Ab 1977 sind die Untersuchungen auf die Wässer folgender weiterer Thermalquellen ausgedehnt worden:

Tab.4. Liste der untersuchten Thermalquellen

Quelle	Tiefe u.Gel.	Abk.	Aquifer	Symbol
Urach	760 m	TU	mo	●
Beuren 1	750 m	Be1	mo/mm	○
Beuren 2	400 m	Be2	Rät	△
Bad Ditzenbach Theresienquelle	426 m	BD-T	St-Sdst.	▼
Bad Ditzenbach Canisiusquelle	561 m	BD-C	mo	▲
Bad Boll	440 m	BB	mo	▽
Bad Überkingen otto-Therme	520 m	BU-OT	mo	□
Bad Überkingen Renata-Therme	350 m	BU-RT	St-Sdst.	■

mo = Oberer Muschelkalk
mm = Mittlerer Muschelkalk
St-Sdst = Stubensandstein

Die Wässer von TU, Be1, BB, BD-C, BU-OT, stammen aus dem Oberen und Mittleren Muschelkalk, die von BD-T, BU-RT, aus dem Stubensandstein und mit Be2 steht noch ein Wasser aus dem Rätsandstein zur Verfügung. Proben wurden zunächst in 14-tägigem Abstand genommen, später in 4-wöchigem Turnus. Die Unterschiede der Thermalwässer untereinander betragen im $\delta^{18}O$ max. $1^{o}/oo$, im δD $11.6^{o}/oo$. Alle liegen gut auf der MWL. Sie unterscheiden sich im Mittel weder im δD noch im $\delta^{18}O$ entscheidend von der mittleren Zusammensetzung der lokalen Niederschläge. Eine fehlende Sauerstoffisotopenverschiebung sollte in alten Systemen zu erwarten sein, bei denen Wasser und Gestein schon im Gleichgewicht sind und die einen großen Wasserdurchlauf haben, während in jungen Systemen große Verschiebungen zu erwarten sind. Rasche Zirkulation großer Wassermengen durch größere Klüfte und Hohlräume bei

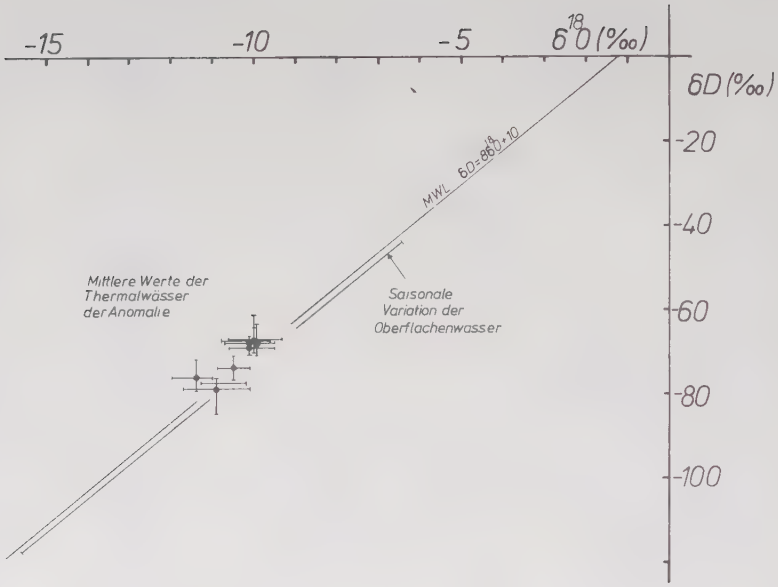
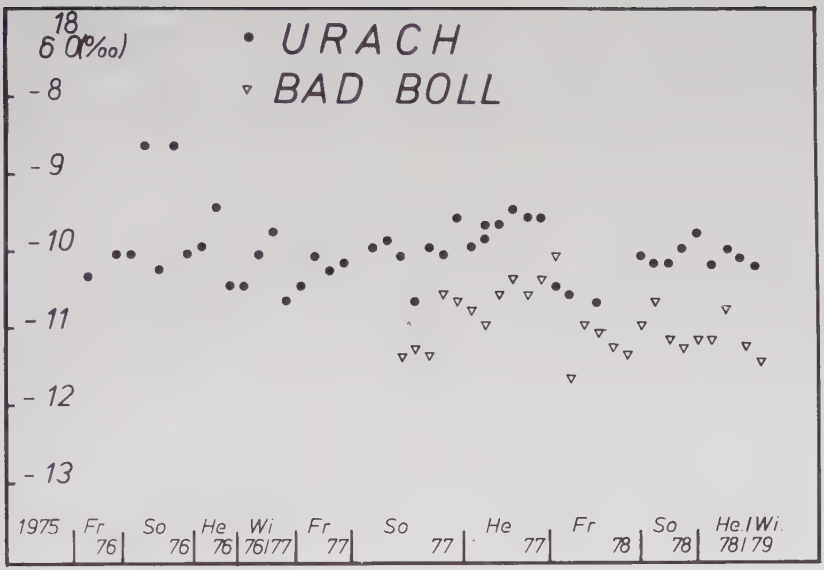


Abb. 8. Mittlere $\varepsilon^{18}O$ und δD-Werte der Thermalwässer aus der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie. MWL = Meteorische Wasserlinie nach Craig (1961). Die senkrechten und waagrechten Balken bei den Punkten geben die $\varepsilon^{18}O$ und δD Variationen während des Meßzeitraums an. Der Meßfehler $\varepsilon^{18}O = \pm$ o.1°/oo, $\delta D = \pm$ 1°/oo entspricht dem Durchmesser der Punkte.

niederen Temperaturen könnte ebenfalls verhindern, daß Gestein und Wasser ihren Sauerstoff austauschen. An den Wänden abgelagertes Material kann ebenfalls weiteren Austausch verhindern. In der Abb. 9a, 9b sind jeweils die δD bzw. $\varepsilon^{18}O$ Werte der Thermalwässer von Urach und Bad Boll gegen die Zeit aufgetragen. Es sind keine eindeutigen Maxima im Sommer und Minima in der Winter bzw. Frühjahrsperiode vorhanden, die etwa den Gang des Oberflächenwassers abgeschwächt wiedererkennen ließen und so den direkten Nachweis für ein rasches Eindringen dieses Wassers



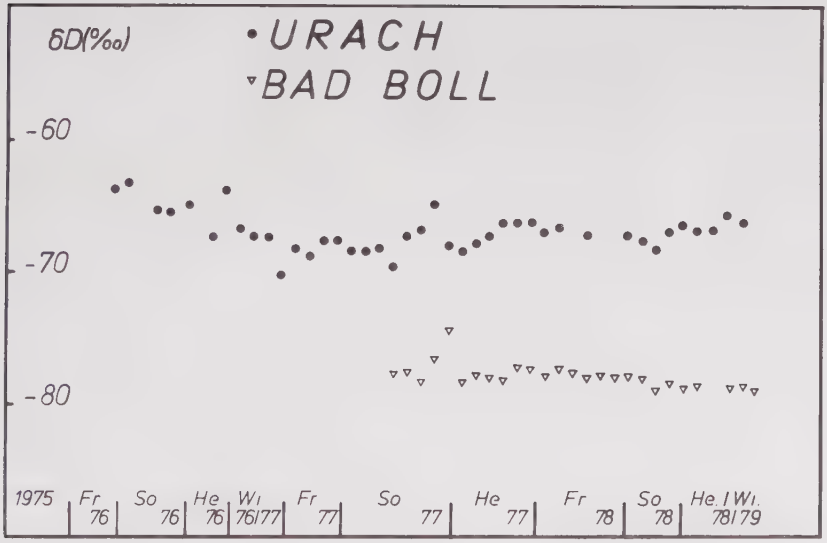
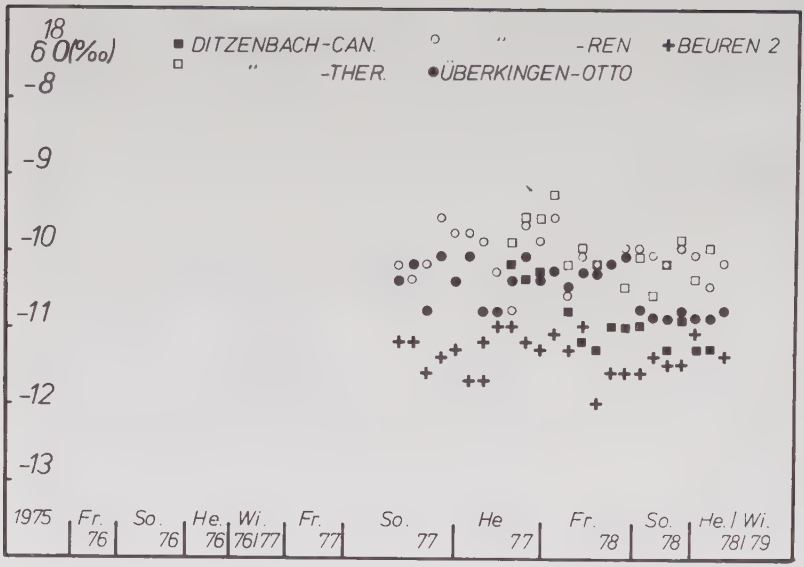


Abb. 9a.(oben), 9b.(unten) $\delta^{18}O$ und δD-Werte der Thermalwässer von Urach und Bad Boll im Meßzeitraum Juni 1977 bis April 1979. Fehler bei der $\delta^{18}O$ Bestimmung = o.1°/oo (entspricht dem Durchmesser der Punkte). δD ± 1°/oo entspricht dem Durchmesser der Punkte.

in die Thermalhorizonte lieferten. Die Variation von δD mit der Zeit ist noch weniger zu sehen als beim $\delta^{18}O$. Im Fall von $\delta^{18}O$ ist jedoch eine Tendenz zu 'leichteren' Werten im Winter/Frühjahr 1966/77, Winter/Frühjahr 1977/78 zu erkennen, in den dazwischen liegenden Jahreszeiten zu relativ schwereren Werten. Sowohl beim Thermalwasser Urach als auch bei dem von Bad Boll hebt sich beim δD im Sept./Okt. 1977 ein Peak deutlich hervor, der im Fall des Sauerstoffs jedoch nur undeutlich zu erkennen ist. Die Variationen scheinen eher episodische denn periodische Vorgänge zu sein, wobei sich oberflächennahes Grundwasser dem Thermalwasser zumischt, oder aber sich Thermalwässer verschiedener Zusammensetzung miteinander mischen. Dann fällt in den Abb. 9a, 9b vor allem auf, daß sich diese Thermalwässer isotopisch deutlich unterscheiden, obwohl beide aus demselben Aquifer, dem Oberen Muschelkalk, stammen. Dieser setzt in Urach jedoch bei 685 m u. Gel. ein, während seine Obergrenze in B. Boll schon bei 382 m u. Gel. beginnt. Im $\delta^{18}O$ unterscheiden sich beide Wässer um durchschnittlich o.9°/oo, im δD um 11.1°/oo. Das Thermalwasser der Canisiusquelle Bad Ditzenbach, ebenfalls aus dem Oberen Muschelkalk, hat auch die gleichen 'leichten' $\delta^{18}O$ und δD-Werte wie das Wasser von Bad Boll. Diese Unterschiede lassen sich entweder damit erklären, daß das 'leichtere' Wasser fossiles Thermalwasser ist, aus einer kühleren Klimaperiode (Dowgiallo, 1975) oder daß die ursprünglich gleichen Wässer durch eine 'negative' Sauerstoffverschiebung, wie sie entsteht wenn viel freies CO_2 vorhanden ist, unterschiedlich verändert wurden. Unterschiedliche Isotopenzusammensetzung müßte sich auch ergeben, wenn einer der Aquifere bevorzugt mit Niederschlägen aus der kalten Jahreszeit versorgt wird. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß die Aquifere von verschiedenen Einzugsgebieten versorgt werden. Ist eines der Einzugsgebiete die Schwäbische Alb, bei einer mittleren Höhe von ca. 7oo m, und beträgt die Abnahme pro 1oo m o.2°/oo, so müßte das Wasser des Horizonts mit den 'leichteren' Isotopenwerten aus etwa 1ooo-11oo m Höhe stammen. Als mögliches Einzugsgebiet kämen die Höhen des nördlichen Schwarzwaldes in Frage. In der Abb. 1oa, 1ob sind die δD bzw. $\delta^{18}O$ Werte der Thermalwässer der restlichen Thermalquellen gegen die Zeit aufgetragen. Dabei ist zu sehen, daß sich die δD-Analysenwerte deutlicher voneinander unterscheiden als die entsprechenden

$\delta^{18}O$-Werte. Bei diesen sind die Unterschiede in den einzelnen Wässern so stark verwischt, daß man den Verlauf einer einzelnen Probe mit der Zeit kaum verfolgen kann. Hierbei zeigt sich jedoch, daß vor allem beim δD die Renata-Therme Bad Überkingen und die Theresienquelle Bad Ditzenbach ein recht ähnliches Verhalten haben und darüberhinaus deutlich zum 'schweren' Bereich verschoben sind. Diese beiden Thermalwässer stammen aus dem Stubensandstein. Das unterschiedliche Verhalten von δD und $\delta^{18}O$ läßt sich am besten durch einen minimalen Sauerstoffaustausch mit dem Gestein erklären, so daß die primär vorhanden größeren Unterschiede im δD und auch $\delta^{18}O$, beim Sauerstoff etwas geringer wurden. Der Austausch kann aber nicht mehr als o.2-o.4$^{o}/oo$ betragen haben. In Tab. 5 sind die gemittelten $\delta^{18}O$ und δD-Werte der verschiedenen Thermalwässer aufgeführt und verglichen mit den theoretischen Werten, wie sie auf Grund der Craig-Kurve zu erwarten wären. Dabei zeigt sich, daß sie von der Kurve abweichen, obwohl das nichts an ihrem meteorischen Charakter ändert, ähnliche Abweichungen wurden ja auch beim Wasser der Diegelequelle festgestellt. Möglicherweise sind sie durch Ungleichgewichte bei der Fraktionierung durch Evaporation verursacht.



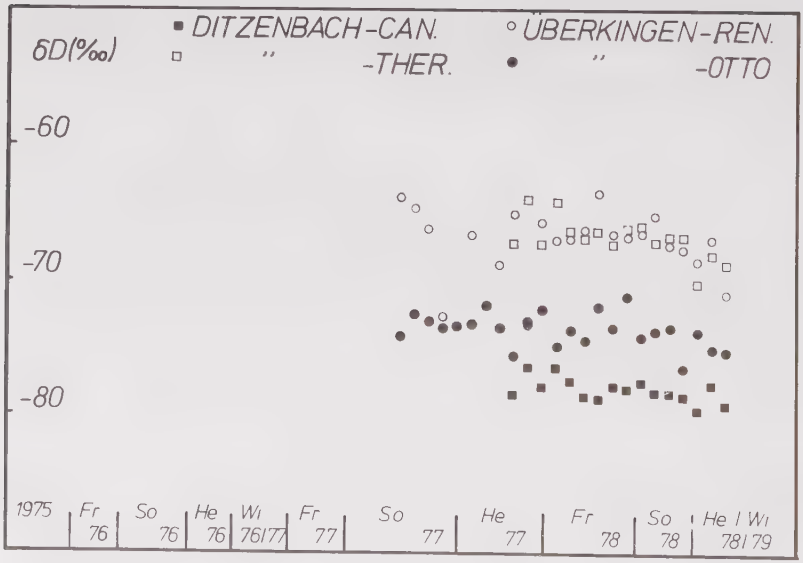


Abb. 1oa.(oben), 1ob.(unten) $\delta^{18}O$ und δD-Werte der Thermalwässer aus der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie vom Zeitraum Sommer 1977 bis Winter 1979. Der Meßfehler beträgt für $\delta^{18}O \pm o.1^{o}/oo$ entsprechend dem Durchmesser der offenen Kreise, für $\delta D = \pm 1^{o}/oo$, entsprechend dem Durchmesser der Punkte.

Tab. 5. Mittelwerte der Isotopendaten der Thermalwässer vom Sommer 77 - Frühjahr 79

Quelle	Aquifer	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta D_{gem.}$ (‰)	$\delta D_{ber.}$ (‰) (1)	$\delta D_{ber.-gem.}$ (‰) (1)	Res.Temp (°C)
Urach	mo	-10.0	-67.1	-70.0	+2.9	59
Beuren 1	mo	-10.1	-68.4	-70.8	+2.4	48
Beuren 2	rät	-11.4	-75.8	-81.2	+5.4	37
Bad Boll	mo	-10.9	-78.2	-77.2	-1.0	49
Bad Ditzenbach Theresienq.	stSdst.	-10.0	-66.6	-70.0	+3.4	38
Bad Ditzenbach Canisiusq.	mo	-10.9	-77.7	-77.2	-0.5	46
Bad Überkingen Ottoth.	mo	-10.5	-73.4	-74.0	+0.6	41
Bad Überkingen Renatath.	stSdst.	-10.1	-66.9	-70.8	+3.9	35

(1) berechnet nach $\delta D = 8\ \delta^{18}O + 10$

Die Stubensandsteinwässer zeichnen sich durch eine größere Abweichung von der Craig-Kurve aus, die nur im Falle Beuren 2 noch stärker ist. Etwas geringer ist die Abweichung bei Beuren 1 und Urach, während sie bei BB und BD-C sogar negativ ist. Am besten ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Wert für die Otto-Therme Bad Überkingen.

4.5. Chemische Verhältnisse in den Thermalwässern des Untersuchungsgebietes

Bei den untersuchten Aquiferen handelt es sich um solche vorwiegend marin-sedimentärer Entstehung. Der wichtigste Aquifer ist der Obere Muschelkalk, vorwiegend aus Kalzit und Dolomit aufgebaut. Daneben existiert noch ein weiterer wichtiger Wasserleiter im Stubensandstein. Die unterschiedliche lithologische Fazies spiegelt sich auch in den Hauptkationengehalten wieder. (Tab. 6). Dort sind die wichtigsten Elemente als Mittel von jeweils 26 Messungen (Urach 43 Mess.) während der Untersuchungsperiode dargestellt. In der letzten Spalte von Tab. 6 sind die Ergebnisse von Tritiumbestimmungen an den Thermalwässern aufgeführt und angegeben in der üblichen Schreibweise (1 TU = $^{3}H/^{1}H \times 10^{18}$). Sie zeigen fast keine Aktivität des Wassers an, außer im Fall von Bad Überkingen, Otto-Therme, deren Wasser mit 1.5 TU einen etwas erhöhten Gehalt aufweist, was auf Zumischung kleinerer Mengen von Oberflächenwasser zurückgeführt werden kann.

Tab. 6. Mittelwerte der Hauptelemente von Messungen im Zeitraum Sommer 1977 - Frühjahr 1979 Angaben in mg/l

Gruppe	Quelle	Na	K	Ca	Mg	SiO_2	$\delta^{18}O$(‰)	δD(‰)	TU(1)
1	TU	802	70	689	93	31	-10.0	-67.1	±0
	Be1	1020	83	741	96	28	-10.1	-68.4	±0
2	BB	1383	143	596	110	24	-10.9	-78.2	±0.4
	BD-C	1390	117	673	120	26	-10.9	-77.7	±0.3
3	BD-T	965	19.7	28	19.9	26	-10.0	-66.6	±0.1
	BU-RT	1117	15.3	21.3	15.5	19	-10.1	-66.9	±0
4	BU-OT	888	58	455	65.5	22	-10.5	-73.4	1.5
5	Be2	540	8.1	6.7	3.0	18	-11.4	-75.8	0.1

(1) Tritiumbestimmungen von Dr.W.Rauert, Gsf München

In allen Fällen ist Na^+ das dominierende Kation, während Cl^- und SO_4^{2-} ungefähr in gleichen Mengen vorhanden sind. Die Konzentrationen von Na^+ reichen von 8o2 mg/l bis 139o mg/l, die K^+-Gehalte von 8 mg/l bis 143 mg/l. Die größten Unterschiede in den Konzentrationen finden sich jedoch bei Ca^{2+} von 6.7 mg/l bis 689 mg/l, was einem Faktor 1oo entspricht. Die Mg^{2+}-Konzentrationen sind wiederum niedriger und mit einer geringen Spanne von 3 mg/l bis 12o mg/l, während die SiO_2-Gehalte von 18 mg/l bis 31 mg/l variieren. Systematische Änderungen der Konzentration irgend eines Elements während des Meßzeitraums sind nicht zu beobachten.

Die verschiedenen Thermalwässer kann man in Gruppen zusammenfassen, welche Thermalwässer mit der gleichen $\delta^{18}O$- und δD-Zusammensetzung einschließen, wobei der chemischen Zusammensetzung dieser Wässer bei dieser Gruppierung nur untergeordnete Bedeutung beigemessen wird.

4.5.1. Die verschiedenen Gruppen von Thermalwässern

Gruppe 1, Oberer Muschelkalk u. (Mittlerer Muschelkalk)

Zu dieser Gruppe gehören die Thermalwässer von Urach und Beuren 1. Beide haben die gleichen $\delta^{18}O$ und δD-Werte und kommen im Oberen (und Mittleren Muschelkalk) aus derselben Tiefe. Urach (76om u.Gel.), Beuren 1 (75o m u.Gel.). Auch die gute Übereinstimmung der Konzentrationen ihrer Hauptelemente und ihres Sulfatgehalts deuten auf die gemeinsame Herkunft hin. Die beiden Thermalwässer unterscheiden sich jedoch um 11^oC in ihrer Reservoirtemperatur. Urach = 59^oC, Beuren 1 = 48^oC. Siehe Tab. 6.

Gruppe 2, Oberer Muschelkalk

In dieser Gruppe sind die Thermalwässer von Bad-Boll und Bad-Ditzenbach-Canisiusquelle zusammengefaßt, da sie sowohl in ihren $\delta^{18}O$-Werten (-1o.9^o/oo) als auch in ihren δD-Werten (δD= -78.2^o/oo bzw. -77.7^o/oo) gute Übereinstimmung zeigen und gegenüber den Isotopenzusammensetzungen der Wässer der Gruppe 1 im $\delta^{18}O$ um rund o.9^o/oo, und im δD um rund 11^o/oo 'leichter' sind. Sie stammen wie diese aus dem gleichen Aquifer, dem Oberen Muschelkalk, kommen jedoch in geringeren Tiefen vor; das Wasser von Bad Ditzenbach-Canisiusquelle aus 561 m Tiefe, dasjenige in Bad Boll aus etwa 44o m Tiefe. Der Obere Muschelkalk ist in Bad Boll 62 m mächtig, in Bad Ditzenbach aber nur 45 m. Die

Na^+, K^+ und Ca^{2+}- Konzentrationen dieser Thermalwässer stimmen größenordnungsmäßig überein, die Mg^{2+}-Gehalte unterscheiden sich um etwa 1o mg/l. Bad Boll 11o mg/l Mg, Bad Ditzenbach-Canisiusquelle 12o mg/l Mg. Das Thermalwasser der Canisiusquelle besitzt mit 26 mg/l SiO_2 nur 2mg mehr als das Wasser von Bad Boll. Die Reservoirtemperaturen unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig. Bad Boll 49°C, Bad Ditzenbach-Canisiusquelle 46°C.

Gruppe 3, Stubensandstein

Die beiden Stubensandsteinwässer, Bad Ditzenbach-Theresienquelle und Bad Überkingen-Renatatherme haben Na^+-Konzentrationen, die durchaus mit denen der Wässer aus dem Oberen Muschelkalk vergleichbar sind. Die Gehalte von K^+, Ca^{2+} und Mg^{2+} sind jedoch um einiges geringer. Sie variieren im Wasser der Theresienquelle-Bad Ditzenbach von 19-28 mg/l, wobei K^+ die geringere Konzentration aufweist, und reichen von 15-21 mg/l im Fall des Thermalwassers der Renatatherme - Bad Überkingen. Im Thermalwasser der Renatatherme sind K^+, Ca^{2+} und Mg^{2+} jeweils geringer konzentriert als die entsprechenden Kationen im Wasser der Theresienquelle, wobei aber Ca^{2+} gegenüber K^+ und Mg^{2+} sowohl im Wasser der Theresienquelle als auch dem der Renatatherme jeweils leicht erhöhte Konzentrationen aufweist. Größere Unterschiede geben sich bei den jeweiligen SiO_2-Konzentrationen. Im Thermalwasser Bad Ditzenbach-Theresienquelle wurden 26 mg/l SiO_2 gemessen, wohingegen im Thermalwasser der Renatatherme - Bad Überkingen nur 19 mg/l SiO_2 festgestellt wurden. Die beiden Thermalwässer haben übereinstimmende $\delta^{18}O$-Werte von -1o.o°/oo (Bad Ditzenbach-Theresienquelle) und $\delta^{18}O$ = -1o.1°/oo (Bad Überkingen-Renatatherme). Diese $\delta^{18}O$-Werte stimmen genau mit den Werten überein, die für die Thermalwässer der Gruppe 1 bestimmt wurden. Die δD-Werte sind bei den Stubensandsteinwässern jedoch etwas 'schwerer'. Bad Ditzenbach-Theresienquelle δD= -66.6°/oo; Bad Überkingen-Renatatherme δD= -66.9°/oo. Die Reservoirtemperaturen beider Wässer sind ebenfalls um einiges niedriger als die Reservoirtemperaturen der Muschelkalkwässer. Bad Ditzenbach-Theresienquelle = 38°C, Bad Überkingen-Renatatherme = 35°C, was zugleich die geringste Thermalwassertemperatur in der Anomalie darstellt.

Gruppe 4, Oberer Muschelkalk

Das Thermalwasser von Bad Überkingen-Ottotherme liegt mit $\delta^{18}O$ = -1o.5°/oo, δD = -73.4°/oo etwa zwischen den Wässern der Gruppe 1 und Gruppe 2, wobei es durch eine Mischung dieser beiden entstanden sein könnte, bzw. aus einer Mischung von Wasser der Gruppe 3 und Wasser der Gruppe 1. Der Na^+-Gehalt ist etwa gleich dem des Thermalwassers Urach. Die Konzentrationen von K^+ (58 mg/l) und Mg^{2+} (65.5 mg/l) sind fast gleich groß, jedoch bedeutend niedriger als die entsprechenden Konzentrationen der Muschelkalkwässer; die Konzentration an Ca^{2+} (455 mg/l) dagegen ist um etwa 34% geringer als in den Muschelkalkwässern. Der SiO_2-Gehalt des Thermalwassers der Ottotherme-Bad Überkingen ist mit 22 mg/l ebenfalls niedriger als dies bei den übrigen Thermalwässern im Oberen Muschelkalk der Fall ist und die SiO_2-Konzentrationen von 24-31 mg/l SiO_2 aufweisen. Die Reservoirtemperatur dieses Thermalwassers,das in 52o m Tiefe angetroffen wurde,ist mit 41°C ebenfalls niedriger als die der Muschelkalkwässer, jedoch höher als die Temperaturen der Thermalwässer aus dem Stubensandstein.

Gruppe 5, Rätsandstein

Dieses Thermalwasser, Beuren 2, unterscheidet sich am deutlichsten von allen anderen Thermalwässern. Es stammt als einziges aus dem Rätsandstein in etwa 381 m Tiefe und hat deswegen auch eine relativ niedrige Temperatur von 37°C. Auffällig ist aber, daß es mit $\delta^{18}O$ = -11.4°/oo von allen Wässern den geringsten Gehalt an 'schwerem' Sauerstoff hat; er ist sogar niedriger als das Mittel der $\delta^{18}O$-Werte der Oberflächenwässer. Im δD (= -75.8°/oo) ist dieser Unterschied jedoch etwas geringer, was als zur Folge hat, daß die Craig-Beziehung $\delta D = 8\ \delta^{18}O + 15$ wird und dies wohl in einer anderen Genese des Wassers begründet liegt. Mit Ausnahme von Na^+, das mit 54o mg/l etwa die Hälfte des Gehalts der übrigen Thermalwässer besitzt, sind K^+ mit 8 mg/l, Ca^{2+} = 6.7 mg/l und Mg mit 3.o mg/l etwa in den Konzentrationen vorhanden, die das Grundwasser und Oberflächenwässer dieser Gegend an diesen Elementen enthalten. Die Konzentration an SiO_2 ist jedoch mit 18 mg/l deutlich höher als dies in den Oberflächenwässern der Fall ist, die etwa 5-7 mg/l SiO_2 enthalten.

4.5.2. Die Konzentrationen der Hauptelemente

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Thermalwässer wird vor allem durch den Gesteinsaufbau des jeweiligen Aquifers bestimmt.Eine weitergehende Diskussion der chemischen Daten würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausführen.Die Konzentrationen der wichtigsten Kationen und Anionen,die für die Interpretation der chemischen 'Thermometer'von Bedeutung sind, finden sich in den Tabellen 7 und 8.Aus der Tabelle 7 geht überdies hervor,daß die Wässer aus dem Stubensandstein und dem Rät pH -Werte von 7.2 -7.6 besitzen,die somit gegenüber den pH -Werten der Thermalwässer aus dem Muschelkalk (pH 6.o -6.4) leicht erhöht sind.

4.5.2.1 Die SiO_2-Konzentration der Oberflächenwässer

Die Gehalte an SiO_2 in den verschiedenen Oberflächenwässer und Quellen sind recht konstant (Tab.19).Der SiO_2-Gehalt des Wassers der Diegelequelle,die in Urach aus dem Weißjura α entspringt, wurde als repräsentativ für das oberflächennahe Grundwasser genommen.Seine Konzentration schwankt von 7.5 - 8.o mg/l.

4.5.2.2 Die SiO_2-Konzentrationen der Thermalwässer

Alle Wässer der Anomalie sind bezüglich ihrer Reservoirtemperaturen stark an amorphem SiO_2 untersättigt und an Quarz übersättigt.Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte also bei höheren als den jetzigen Reservoirtemperaturen. Die Kurven in Abb.11 wurden nach Daten von Siever (1962)erstellt.Zwischen den Reservoirtemperaturen und dem SiO_2-Gehalt gibt es einen positiven linearen Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von r = o.83.

4.6. Die Gase der Thermalbohrung Urach und der Forschungsbohrung 3, Urach

In Urach wurden von 1976 bis 1979 21 Gasproben entnommen,wobei

Tab. 7. Konzentrationen der Hauptelemente, Chlorid und Sulfatkonzentrationen sowie pH-Werte der Thermalwässer; Konzentrationen in mg/l

Quelle	Stufe	pH (22°C)	T (°C)	Na	K	Ca	Mg	SiO_2	Cl	SO_4^{2-}	CO_2	HCO_3^-
Urach	mo	6.1	59°	8o2	7o	689	93	31	1o39	1276	133o	1485
Beuren 1	mo	6.1	48	1o2o	83	741	96	28	148o	119o	1518	1516
Beuren 2	rät	7.6	37	54o	8	67	3o	18	116	199	o	817
Bad Boll	mo	6.o	49	1383	142	596	11o	24	1687	2o16	11oo	1136
Bad Ditzenb. -Theres.	st.Sdst.	7.2	38	965	19	28	2o	26	151	1o9o	-	-
-Canisius.	mo	6.2	46	139o	116	673	12o	26	2481	1249	858	1o19
Bad Überk. -Ottoth.	mo	6.4	41	888	58	455	65	22	517	2354	73	524
Bad Überk. -Renatath.	st.Sdst.	7.5	35	1117	15	21	15	19	1o9	13o9	-	-

HCO_3^- - Werte aus Carlé 1975

CO_2 - Konzentrationen aus Carlé 1975

Tab. 8. Molare Verhältnisse der wichtigsten Hauptelemente

Quelle	Na/K	Na/Cl	Na/Mg	$\sqrt{Ca}$/K	Ca/Mg	Ca/Cl	Mg/K	Mg/Cl	SO_4/Cl	$\sqrt{Ca}$/Na
Urach	19.4	1.1	9.1	73.2	4.5	o.6	2.1	o.1	o.5	3.7
Beuren 1	2o.8	1.o	11.2	64.1	4.6	o.4	1.9	o.1	o.3	3.o
Beuren 2	114.4	6.6	19o.2	62.o	1.4	o.o5	o.6	o.o3	o.6	o.55
Bad Boll	16.4	1.3	13.3	33.4	3.3	o.3	1.2	o.o9	o.4	2.o
Bad Ditzenb. -Theres.	81.8	9.8	5o.9	52.9	o.8	o.2	1.6	o.2	2.7	o.6
-Canisius.	2o.1	o.9	12.2	43.4	3.4	o.2	1.7	o.o7	o.2	2.1
Bad Überk. -Ottoth.	25.9	2.7	14.3	71.9	4.2	o.8	1.8	o.2	1.7	2.7
Bad Überk. -Renatath.	123.8	15.7	76.1	59.o	o.8	o.2	1.6	o.2	4.4	o.47

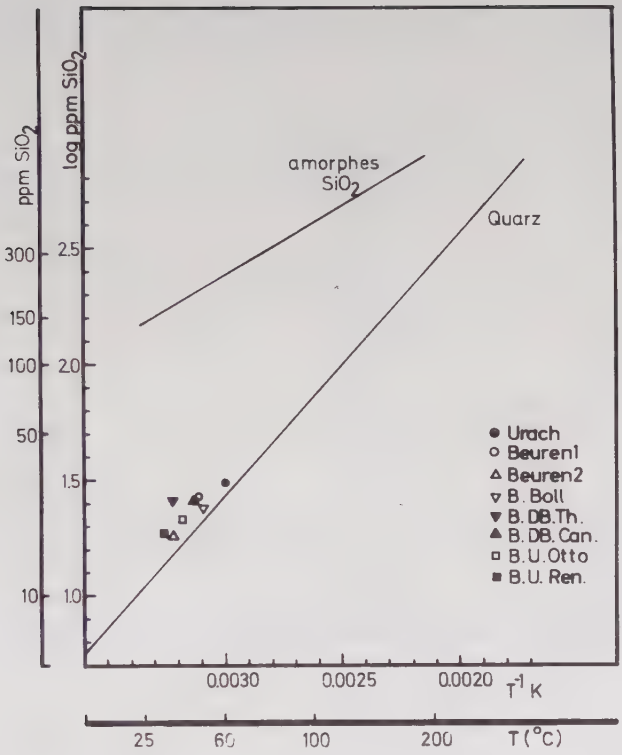


Abb. 11. Logarithmische Darstellung der Löslichkeitskurve von Quarz und amorphem SiO_2 nach Daten von Siever (1962). Zusammenhang zwischen der Reservoirtemperatur und dem SiO_2-Gehalt der Thermalwässer

das CO_2 auf seinen ^{13}C-und ^{18}O-Gehalt untersucht wurde. Die Proben stammen aus dem Muschelkalk-Aquifer. Ihr $\delta^{18}O$ variiert von +25.o °/oo bis + 25.9 °/oo (Mittelw. +25.5 °/oo), ihr $\delta^{13}C$ von -4.9 °/oo bis -6.3 °/oo (Mittelw. -5.2 °/oo). Abb. 13 zeigt die Streubreite der $\delta^{13}C$-und $\delta^{18}O$-Werte mariner Karbonate und die der verschiedenen untersuchten Proben. $\delta^{13}C$ von thermalem CO_2 variiert meist von +2°/oo bis -7°/oo und umfasst somit etwa den Bereich der meisten sedimentären Karbonate, während CO_2 aus dem Mantel wahrscheinlich ein δ^{13} von -4.7 bis -8.8°/oo hat (Barnes, Irwin,

Tab. 9. Isotopendaten des CO_2 Urach, gemessen von 1976-1979

Datum	$\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰)	$\delta^{13}C_{PDB}$ (‰)
23. 3.76	+25.45	-5.4
8. 4.76	+25.6	-5.15
15. 5.76	+25.8	-4.9
1. 6.76	+25.8	-5.o
6. 7.76	+25.2	-
16. 8.76	+25.2	-5.4
18. 8.76	+25.2.	-6.2
3o.1o.76	+25.9	-5.4
8. 2.77	+25.6	-5.4
16. 3.77	+25.1	-5.5
18. 3.77	+25.o	-5.7
14. 4.77	+25.5	-6.3
5. 5.77	+25.5	-5.4
18. 5.77	+25.4	-6.2
4. 7.77	+25.75	-5.4
1. 9.77	+25.5	-5.4
13.12.77	+25.8	-5.3
5. 5.78	+25.5	-5.4
3. 7.78	+25.1	-5.6
27.11.78	+25.9	-5.4
7. 4.79	+25.6	-5.6

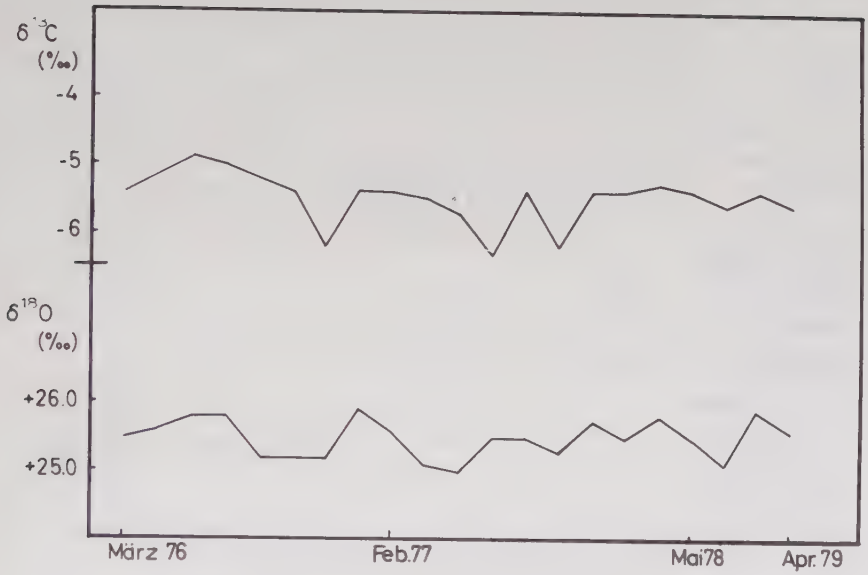


Abb. 12. $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ Werte der CO_2 Proben der Thermalbohrung Urach während des Meßzeitraums von März 1976-April 1979.

White, 1978);(Allard et al., 1977)). CO_2, das durch Lösung von Kalzit entstanden ist, kann sich in seiner Zusammensetzung durch Fraktionierung auf Werte von -5^{o}/oo bis $+5^{o}$/oo PDB ändern. Das CO_2 der Therme Urach hat ein $\delta^{13}C$ von -5.2^{o}/oo PDB und ein $\delta^{18}O$ von $+25.5^{o}$/oo SMOW; Werte, die die Vermutung nahelegen, daß es durch Lösung von Karbonaten entstanden ist.
Tab. 1o bringt die Analysenergebnisse einiger Gasproben der Forschungsbohrung 3, Urach (FB 3), ca. 4oo m von der Thermalbohrung entfernt. Ausreichende Mengen für Isotopenuntersuchungen standen jedoch nur für Proben aus dem Unteren Muschelkalk und dem Rotliegenden (834 m) zur Verfügung. Im $\delta^{18}O$ ist die Probe aus dem Muschelkalk noch um 1.4^{o}/oo 'schwerer' als die Probe aus der Therme Urach. Ihr $\delta^{13}C$ wird dagegen leichter und nimmt

Tab. 1o. Analysen von Gasproben aus der Therme Urach sowie aus der Forschungsbohrung 3, Urach

	CO_2		CH_4	C_2H_6
Probe	$\delta^{18}O$(°/oo)	$\delta^{13}C$(°/oo)		
Urach . Therme	+25.5	- 5.2	--	--
Urach F.B. 3 1453 m	+28.1	-15.7	--	--
Urach F.B. 3 834 m	+26.9	- 6.7	--	--
Urach F.B. 3 25oo m	--	--	o.27%	nachgew.
Urach F.B. 3 327o m	--	--	o.16%	nachgew.
Urach F.B. 3 3334 m	--	--	o.23%	nachgew.

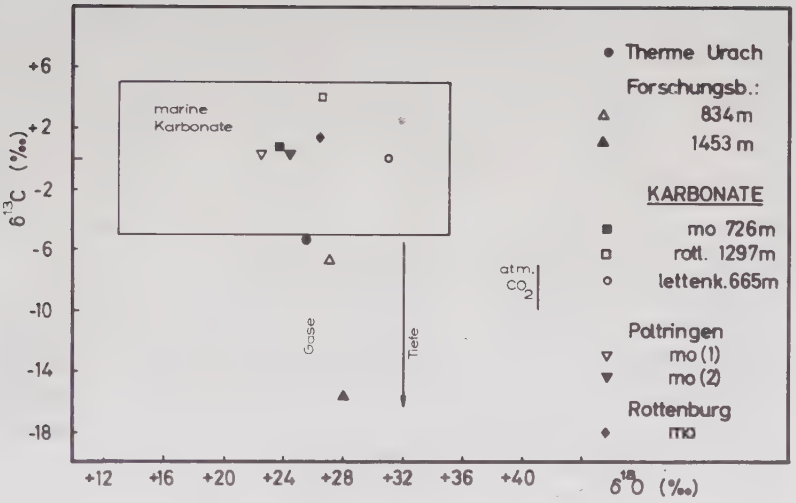


Abb.13. Ergebnisse der $\delta^{13}C$-und $\delta^{18}O$-Bestimmung von Karbonaten und CO_2 der Forschungsbohrung 3,Urach und der Thermalbohrung Urach.Das umrandete Feld umschließt die $\delta^{13}C$- und $\delta^{18}O$-Werte der meisten marinen Karbonate.

um 1.5 °/oo auf -6.7 °/oo (PDB) ab. Eine Probe aus dem Rotliegenden in 1453m Tiefe hatte sogar ein $\delta^{13}C$ von -15.7 °/oo bei einer Zunahme des $\delta^{18}O$ auf +28.1 °/oo.Vergleicht man diese Probe mit anderen thermalen Gasen auf der Erde,so bemerkt man ihren sehr geringen ^{13}C -Gehalt(Tab.11).

Tab. 11. Isotopendaten von CO_2 Gasproben der Therme Urach und der Forschungsbohrung 3, Urach, verglichen mit CO_2 aus andern Thermalgebieten

Probe	Gas	$\delta^{13}C$ PDB(°/oo)	$\delta^{18}O$ SMOW(°/oo)
Lassen Pk, Calif.	CO_2	-8°/oo bis -9°/oo	--
The Geysirs, Calif.	CO_2	-11°/oo	--
Steamboatspgs.Nev.	CO_2	-8°/oo bis -9°/oo	--
Yellowstone, Wy.	CO_2	-1°/oo bis -6°/oo	--
Kuril-Kamchatka, UdSSR	CO_2	+0.07°/oo bis -1.17°/oo	--
West Karpathen, Pl.	CO_2	-8.1°/oo bis -19.5°/oo	--
Larderello, Ita.	CO_2	-1°/oo bis -6°/oo	--
Urach, Therme	CO_2	-5.2°/oo	+25.5°/oo
Urach FB3 (834 m)	CO_2	-6.7°/oo	+26.7°/oo
Urach FB3 (1453 m)	CO_2	-15.7°/oo	+28.1°/oo
Organisch	CO_2	≈30°/oo	--

Magmatische CO_2-Beiträge können nicht ganz ausgeschlossen werden. Nach Craig (1953 , 1963);Buachidze u.Buachidze (1974) hat juveniles CO_2 $\delta^{13}C$-Werte von ca. -12 °/oo PDB.Dowgiallo (1974) stellte fest, daß in Gasen,in denen nennenswerte Mengen CH_4 vorhanden waren,das $\delta^{13}C$ des CO_2 deutlich nach 'schweren' Werten verschoben war.In der Forschungsbohrung 3,Urach wurden nur geringe Mengen (≤ 1%) Methan und Spuren von Äthan entdeckt. Methan kann sich sowohl organisch als auch anorganisch bilden:

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\ H_2O \qquad (22)$$

Auch das auf solche Weise entstandene CH_4 ist gegenüber dem CO_2 an ^{13}C abgereichert (Craig, 1953, 1963); (Bottinga,1969); (Lyon, 1974); (Gunter u. Musgrave, 1966, 1971); (Coleman,1975); (Prasolov u.Lobkov, 1977); (D'Amore, 1978); (Gunter, 1978); (Colombo et al., 1966).Die Entstehung des CO_2 der Therme Urach kann man sich so denken,daß CO_2 durch einsickernde Wässer von oben in den Aquifer eingebracht wird oder aus größeren Tiefen in diesen eindringt,und daß dort wegen des gestiegenen pCO_2 Karbonat gelöst wird.Für Kohlenstoff und Sauerstoff stellen sich neue Gleichgewichte ein,die von den Bedingungen im Aquifer, vor allem der Temperatur,abhängen.Für ^{13}C ist vorwiegend der Austausch $CO_{2(Gas)}$-HCO_3^- wichtig (Clayton u. Degens, 1959); (Landergren, 1954); (Degens, 1965);(Hunt, 1966);(Vogel,1959); (Schwarz,1969); (Wickmann,1956), während im Fall des Sauerstoffs der Austausch zwischen $CO_{2(Gas)}$ und $H_2O_{(flüss.)}$ bestimmend sein wird.Beim Sauerstoff läßt sich aus der temperaturabhängigen Fraktionierung die Austauschtemperatur berechnen (Bottinga,1968), da neben dem $\delta^{18}O$ des CO_2 auch das des koexistierenden Thermalwassers genau bekannt ist (Koller,1976).In Urach erhält man eine Temperatur(58 °C), die gerade der des Wassers im Muschelkalkaquifer gut entspricht.

4.7. $\delta^{18}O$ -und $\delta^{13}C$-Werte von Karbonatproben

Aus der Forschungsbohrung3,Urach,wurden drei Gesteinsproben entnommen und auf ihren ^{13}C-und ^{18}O -Gehalt untersucht.Die Proben stammen aus dem Oberen Muschelkalk (726 m u. Gel.) dem Lettenkeuper (665 m u.Gel.) und dem Rotliegenden (1297 m u.Gel.).

Die $\delta^{13}C$-und $\delta^{18}O$-Werte aller drei Proben entsprechen denjenigen, die für marine Karbonate typisch sind und die in einem Feld, wie es in Abb. 13 eingezeichnet ist, zu liegen kommen. Die $\delta^{18}O$-Werte dieser untersuchten Karbonate entsprechen denen des CO_2 ($\delta^{18}O$-Karbonate: +22.5°/oo bis +31.3°/oo SMOW; $\delta^{18}O$-CO_2: +25.5°/oo SMOW). Die Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen CO_2(Gas) und Calcit beträgt bei einer Temperatur von 6o °C 7°/oo. Im Fall des Uracher Thermalkohlendioxids beträgt diese Fraktionierung jedoch nur 6°/oo ($\delta^{13}C_{(CO_2)}$= -5.2°/oo; $\delta^{13}C_{(Cc)}$= +0.8°/oo), das bedeutet wohl, daß sich für den Kohlenstoff kein vollständiges Isotopengleichgewicht einstellt, oder daß sich ein neues Gleichwicht einstellt, wenn Gas und Wasser zusammen aufsteigen.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad (23)$$

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopendaten der Gesteinsproben aus der Forschungsbohrung wurden verglichen mit den Isotopendaten von drei Proben, die dem anstehenden Oberen Muschelkalk (Trigonodusdolomit) bei Tübingen (Poltringen) und Rottenburg entnommen wurden (Tab.12). Dabei handelt es sich um Kalke und Dolomite, die eine sehr ähnliche Isotopenzusammensetzung, sowohl im $\delta^{13}C$ als auch im $\delta^{18}O$ haben. Die Probe aus dem Lettenkeuper, die vorwiegend aus Dolomit besteht, ist im $\delta^{18}O$ deutlich 'schwerer' und hat etwa den Wert, den rezente marine Karbonate aufweisen. Alle anderen Proben unterscheiden sich in ihrem ^{18}O-Gehalt beträchtlich voneinander. Sie sind nicht im Gleichgewicht mit dem Meerwasser unter den wahrscheinlichen Bildungsbedingungen (T= 2o-25 °C, $S^{18}O$ H_2O = 0 bis -1°/oo), sondern deuten auf Bildungsbedingungen mit Temperaturen ~35°C hin, was recht unrealistisch erscheint. Auch eine Bildung im Gleichgewicht mit kühlerem, 'leichterem' Wasser ist auszuschließen, da sich keine Hinweise darauf finden lassen. Übrig bleibt noch die Möglichkeit eines späteren Austauschs mit meteorischem Wasser. Wenn dieses einen mittleren Wert von $\delta^{18}O$ -1o°/oo (= -9.7°/ooPDB) hatte, und die Karbonate um 4-8°/oo abgereichert wurden, so stellt sich bei einer Temperatur von 4-15°C Gleichgewicht für die verschiedenen Proben ein. Auffallend ist, daß die Isotopenwerte der Proben aus dem Anstehenden (Poltringen 2) und die aus der Bohrung (FB U3/18) sich nicht sehr stark unterscheiden.Wegen der geringen Anzahl der untersuchten Proben kann keine endgül-

Tab. 12. Karbonatproben aus der Forschungsbohrung 3, Urach und von anstehendem Muschelkalk

Nr.	Stufe	Beschreibung	$\delta^{18}O$ (‰) SMOW	$\delta^{18}O$ (‰) PDB	$\delta^{13}C$ (‰)
FB U3/16	Rotliegend 1297 m	sandig, porös Calcit, Qz	+26.5	-4.2	+o.6
FB U3/18	Oberer Muschelk. 726 m	hellgrau, dicht Calcit u. Dol.	+23.7	-6.9	+o.8
FB U3/19	Lettenkeuper 665 m	mittelgrau, brüchig Dolomit, Qz	+31.3	+o.4	+o.1
Poltringen	Oberer Muschelk.	mittelgrau, feink. hart, dicht, Triogonod.Dolomit Qz	+22.5	-8.o	+o.5
Poltringen 2	Oberer Muschelk.	dklgrau, porös hart, dicht, Schalenreste, Calzit, Qz, Dolomit Calzitdrusen	+24.4	-6.3	+o.3
Rottenburg	Oberer Muschelk.	dklgrau, sehr feinkörnig, dicht, hart, Calcit	+26.3	-4.4	+1.5

tige Aussage getroffen werden, jedoch kann das ein Hinweis sein, daß das Gestein schon vor dem Ingangkommen des Thermalsystems an ^{18}O abgereichert wurde, und daß es nicht die Ursache dieser Veränderung war. Unter diesen Umständen ist das Thermalwasser isotopisch im Ungleichgewicht mit dem umgebenden Gestein (Clayton, 1961a); (Clayton et al., 1968). Entweder ist das Thermalsystem jung und hat sich noch nicht auf die geänderten Bedingungen eingestellt, oder andere Effekte wie z.B. Versiegelung verhindern einen weiteren Sauerstoffaustausch zwischen Gestein und Wasser.

4.8. Der Sulfatgehalt der Thermalwässer

Wie schon erwähnt, sind die Austauschraten des Sauerstoffs zwischen Sulfat und Wasser gering. In neutralen Wässern hängt die Konzentration von SO_4^{2-} auch bei hohen Temperaturen von der Löslichkeit des Anhydrit ab. Ein 97%iger Austausch, also Beinahe - Gleichgewicht, dauert bei pH=7 und 300°C ca. 35 Jahre, bei 200°C etwa 50 Jahre und bei 40°C etwa 5000 Jahre (Cortecci, 1974). Die Thermalwässer der untersuchten Quellen haben pH-Werte von 6.0 - 7.5 bei Reservoirtemperaturen von 35°C - 59°C. Unter diesen Bedingungen müßte ein Austausch der Sauerstoffisotope also etwa 5000 Jahre dauern. Nun ist damit aber noch nichts darüber ausgesagt, ob ein Gleichgewicht überhaupt erreicht wurde. Mehrere Autoren haben darauf hingewiesen, daß die Beziehungen zwischen dem $\delta^{18}O$ des Wassers und des Sulfats (als gelöstem SO_4^{2-}) die Möglichkeit bietet zu prüfen, ob zwischen beiden Phasen ein Gleichgewicht eingetreten ist. Mangel an irgendeiner Korrelation zwischen $\delta^{18}O_{H_2O}$ und dem koexistierenden $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ legen den Schluß nahe, daß kein Gleichgewicht erreicht wurde. Cortecci et al., (1978) beschreibt solch einen Fall von den Campi Flegrei (Italien), Longinelli (1968) von Thermalquellen in der Toskana. In all diesen Fällen handelte es sich um niedrigthermales Wasser ($< 100°C$), meist mit Temperaturen von 20-80°C. Eine positive Korrelation beschreibt Dowgiallo (1974) von einigen Thermalquellen in den Karpathen (Truesdell et al., 1978).

Tab. 13. $\delta^{18}O$ von H_2O und δSO_4^{2-} sowie δSO_4^{2-}-und Cl^--Werte (in mg/l) der Thermalwässer in der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie

Quelle	(1) $\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰)	$\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ (‰)	SO_4^{2-} (mg/l)	Cl^- (mg/l)	(2) TSO_4^{2-} (°C)	Res.Temp. (°C)
Urach	-9.8	+11.7	1276	1o39	62	59
Beuren 1	-1o.5	+12.9	119o	148o	5o	48
Beuren 2	-11.3	+13.o	199	116	45	37
Bad Boll	-11.4	+13.o	2o16	1687	46	49
Bad Überk. -Renatath.	-1o.1	+13.4	13o9	1o9	5o	35
Bad Überk. Ottoth.	-1o.8	+13.7	2354	517	44	41
Bad Ditzenb. -Canisius.	-1o.8	+12.o	1249	2481	54	46
Bad Ditzenb. Theres.	-1o.o	+13.8	1o9o	151	48	38

(1) $\delta^{18}O$ Wert der Probe aus dem $BaSO_4$ ausgefällt wurde, welches analysiert wurde

(2) nach Mizutani u. Rafter (1969), Gl. (15)

In Spalte 1 der Tabelle 13 sind die $\delta^{18}O$-Werte der Wasserproben aufgelistet,aus denen das analysierte Sulfat ausgefällt wurde. Diese Werte stimmen zwar nicht ganz mit den gemittelten Werten des entsprechenden Thermalwassers überein,die Abweichungen von den jeweiligen Mittelwerten wirken sich aber beispielsweise bei den Bestimmungen der 'Sulfattemperaturen' nur sehr gering(1-2°C) aus.In Spalte 2 der Tabelle 13 sind die $\delta^{18}O$-Werte des in den Proben gelösten Sulfats aufgelistet.Diese sind recht einheitlich mit einem maximalen Unterschied von 2.1 °/oo.
In der Tabelle 14 sind zusätzlich noch die Isotopendaten von Anhydrit und Gipsproben aus dem Anhydrit des Mittleren Muschelkalks und dem Gipskeuper aufgetragen.Mit Ausnahme der Probe G3 stammen sie alle aus der Forschungsbohrung 3,Urach.

Tab. 14. $\delta^{18}O$ von Gips-und Anhydritproben aus der Forschungsbohrung 3,Urach

Probe		Beschreibung	$\delta^{18}O$ (°/oo)
G 3	Gipskeuper anstehend	Sek.-Gips als Kluftfüllung	+ 12.1
G 2	Ob.Bunte Mergel 519 m u. Gel.	Anhydrit	+ 15.o
G 9	Gipskeuper,Urach 6o6 m u. Gel.	Gips	+ 13.8
G 5	Mittl.Muschelkalk 76o m u.Gel.	Anhydrit	+ 15.6
G 6	Muschelkalk 782 m u.Gel.	Anhydrit	+ 15.2
G 4	Muschelkalk 788 m u. Gel.	Anhydrit	+ 15.1

Die untersuchten Proben unterscheiden sich in ihren $\delta^{18}O$-Werten nicht sehr.Der Unterschied zwischen dem ^{18}O-Gehalt der'schwersten'und der 'leichtesten'Probe beträgt nur 3.5 $^{o}/oo$.Dabei stimmen die Anhydritproben sehr gut untereinander überein,die Gipsproben sind dagegen beide etwas 'leichter'.
Rückschlüsse darauf,ob das gelöste Sulfat aus dem Anhydrit oder dem Gipskeuper stammt,lassen sich jedoch nicht ziehen.Hatte das gelöste Sulfat jedoch dort seinen Ursprung,dann war die Sauerstoffäquilibrierung des SO_4^{2-} von den Ausgangsprodukten zum gelösten Sulfat nicht sehr weit.
In der Abb. 14 sind die $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ -Werte des gelösten Sulfats aufgetragen gegen die $\delta^{18}O_{H_2O}$-Werte des entsprechenden Thermalwassers,wobei für $\delta^{18}O_{H_2O}$die Mittelwerte benutzt wurden,um eventuelle episodische Schwankungen auszugleichen.Es läßt sich kein Trend irgendwelcher Art beobachten.

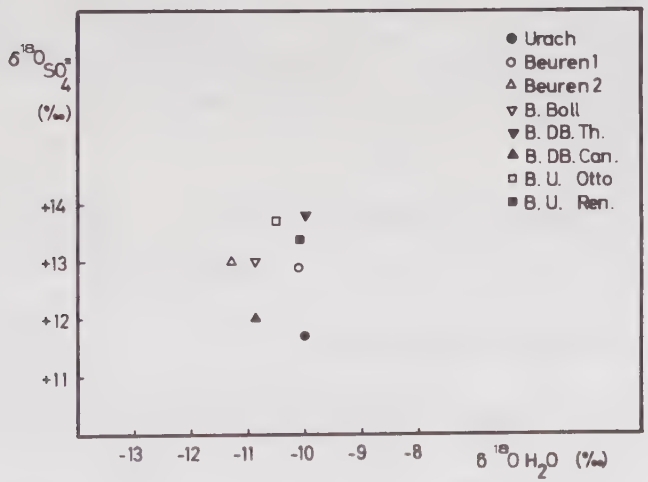


Abb.14. $\delta^{18}O$ von gelöstem Sulfat und assoziiertem Wasser

Bei der Probennahme in Geothermalgebieten ist darauf zu achten, daß die Wässer der Quellen keine Sulfate enthalten, die oberflächennahen Ursprungs sind. Man sollte sich deshalb auf solche Quellen beschränken, die minimale SO_4^{2-}-Gehalte haben und minimale Sulfat/Chlorid-Verhältnisse (McKenzie, Truesdell, 1977); (Truesdell, 1974).

Tab. 15. Molare SO_4^{2-}/Cl^--Verhältnisse in den untersuchten Thermalquellen

Quelle	Teufe (m)	Stufe	SO_4^{2-}/Cl^-
Urach 1	760	mo	0.4
Urach 2	556	O.Bunte Mergel	0.3 (1)
Urach 3	424	Knollenmergel	0.1 (1)
Beuren 1	750	mo	0.3
Beuren 2	381	Rät	0.6
Bad Boll	440	mo	0.4
Bad Boll	237	Stubensdst/ Bunte Mergel	1.7 (1)
Bad Überkingen Renatatherme	350	Stubensdst.	4.4
Bad Überkingen Ottotherme	520	mo	1.7
Bad Ditzenbach Canisiusquelle	561	mo	0.2
Bad Ditzenbach Theresienquelle	426	Stubensdst.	2.6

(1) Analysen aus Carlé (1975)

Mit wenigen Ausnahmen zeigen die Verhältnisse niedrige und gut übereinstimmende Werte. Vor allem die Wässer aus dem Muschelkalk, mo, besitzen SO_4^{2-}/Cl^--Verhältnisse von 0.2 - 0.4, wobei Bad Überkingen - Ottotherme mit 1.7 einen höheren Wert besitzt. Dies ist auf seinen sehr hohen Sulfatgehalt von 2354 mg/l zurückzuführen (Tab. 13). Die Wässer aus dem Stubensandstein haben dagegen erhöhte, wenig einheitliche SO_4^{2-}/Cl^--Verhältnisse.
Zwischen der Tiefe eines Thermalreservoirs und seinem SO_4^{2-}/Cl^--Verhältnis gibt es auch keinen eindeutigen

Zusammenhang (Abb.15).Dies ist wohl auf den unterschiedlichen Chemismus in den Aquiferen zurückzuführen.

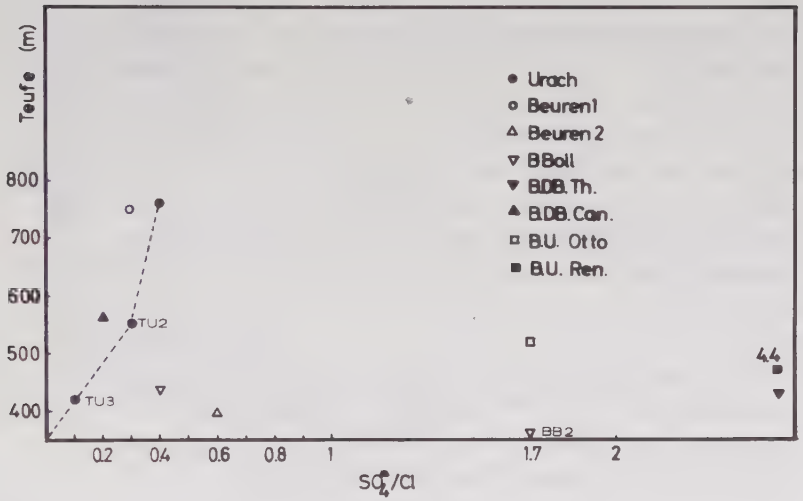


Abb. 15. SO_4^{2-}/Cl^- der verschiedenen Thermalwässer und die Teufe des Aquifers, aus dem sie stammen.

In Urach ist der Trend vorhanden, daß dieses Verhältnis mit zunehmender Tiefe steigt (Urach 3, Urach 2 - Werte aus Carlé 1975). Die hohen Verhältnisse der Renatatherme-Bad Überkingen und der Theresienquelle-Bad Ditzenbach kommen durch ihre geringen Chloridgehalte zustande. Lediglich die Thermalwässer Bad Boll und Bad Überkingen-Ottotherme haben SO_4^{2-}-Konzentrationen größer als 2000 mg/l. Bad Boll besitzt aber auch sehr hohe Chloridkonzentrationen, so daß das Verhältnis SO_4^{2-}/Cl^- dennoch nur 0.4 wird. Dagegen hat die Canisiusquelle Bad Ditzenbach ein sehr hohes SO_4^{2-}/Cl^--Verhältnis von 4.4. Die Möglichkeit der Beimischung von Sulfat anderer Herkunft als durch Lösung von Gips oder Anhydrit kann in diesem Fall nicht

vollständig ausgeschlossen werden.

4.9. Chloridgehalte sowie Sulfatkonzentrationen und das $\delta^{18}O$ der Thermalwässer.

Liegt eine einfache Mischung von Thermal und Oberflächenwässern bzw.oberflächennahem Grundwasser vor und tritt kein Dampfverlust auf,dann sollte zwischen den Reservoirtemperaturen der Aquifere und ihrem Chloridgehalt eine lineare Beziehung bestehen (Mariner u. Willey,1976).Neben der unterschiedlichen isotopischen Zusammensetzung lassen sich tiefzirkulierende Thermalwässer auch durch ihre unterschiedliche chemische Konzentration von 'flacheren',jüngeren Wässern unterscheiden.Zwar sind die tiefzirkulierenden Wässer in den allermeisten Fällen auch meteorischen Ursprungs,sie sind jedoch an ^{18}O angereichert und haben durch Ausbleichen des umgebenden Gesteins hohe Chloridgehalte (Ellis,Mahon,1964). Magmatische Beiträge zum Thermalwasser erhöhen dessen Cl^--Konzentration ebenfalls (White,1957).Ein linearer Zusammenhang zwischen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Thermalwässer eines Gebiets und deren Chloridgehalten deutet auf eine Verdünnung durch chloridarme,oberflächennahe Wässer mit geringen ^{18}O-Gehalten hin (McKenzie, Truesdell,1977); (Cortecci,Noto,Panichi,1978).
Bei dreien der untersuchten Wässer ist ein solcher Zusammenhang gegeben,die anderen zeigen jedoch ein abweichendes Verhalten.Der Grund dafür liegt wohl darin,daß die lithologischen Verhältnisse der Aquifere den Chemismus der Wässer beeinflußen. In Abb. 16 ist der SO_4^{2-}-Gehalt der Thermalwässer aufgetragen gegen ihr $\delta^{18}O_{H_2O}$.Die Gerade durch Beuren 2,Bad Ditzenbach-Theresienquelle,Beuren 1,Urach,Bad Überkingen-Renatatherme schneidet die Ordinate bei einem Sulfatgehalt von Null,bei -11.6‰.Die Punkte,die nicht auf dieser Geraden liegen,lassen sich durch eine zweite Kurve annähern,die die Ordinate im selben Punkt schneidet (Abb. 16).Das deutet darauf hin,daß die 'leichte'Mischungskomponente der dortigen Thermalaquifere ein Wasser ist,das eine ^{18}O-Zusammensetzung wie das Wasser von Beuren 2 aufweist.Darüberhinaus lassen sich jedoch keine Aussagen machen.

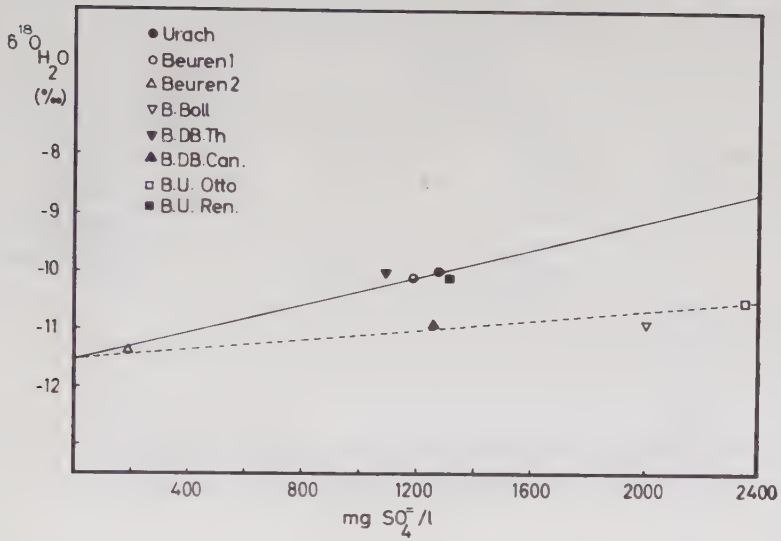


Abb. 16. Die Sulfatkonzentrationen und die $\delta^{18}O$-Werte der Thermalwässer

5. Interpretation

5.1. Ergebnis der Temperaturbestimmung mit den chemischen Thermometern

In Tab. (16) sind die Ergebnisse der Temperaturbestimmungen der Thermalwässer, wie sie mit Hilfe der verschiedenen chemischen Thermometern erzielt wurden, aufgelistet.

Tab. 16. Ergebnis der Temperaturbestimmungen mit Hilfe der verschiedenen chemischen Thermometer (in °C)

Quelle	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$tSiO_2$ ad.	$tSiO_2$ cond.	Chalc.	Na/K White, Ellis (1970)	Na/K Fournier, Truesd. (1973)	NaKCa Fournier, Truesd. (1973)	SO_4^{2-}	Reservoir-temp.
Urach	802	70.0	689.4	93.2	31	86	82	42	173	168	169	62	59
Beuren 1	1020	83.0	741.0	96.5	28	82	76	41	166	161	169	50	48
Beuren 2	540	8.1	6.7	3.0	18	68	60	29	46	35	118	45	37
Bad Boll	1383	142.6	596.0	110.0	24	76	70	31	191	187	189	46	49
Bad Ditzenbach Theresienquelle	965	19.7	28.0	19.9	26	80	74	43	63	52	129	48	38
Bad Ditzenbach Canisiusquelle	1390	116.7	673.0	120.0	26	79	74	39	169	164	177	54	46
Bad Überkingen Ottotherme	888	57.9	455.0	65.5	22	74	67	29	146	139	160	44	41
Bad Überkingen Renatatherme	1117	15.3	21.3	15.5	19	69	62	27	41	30	116	50	35

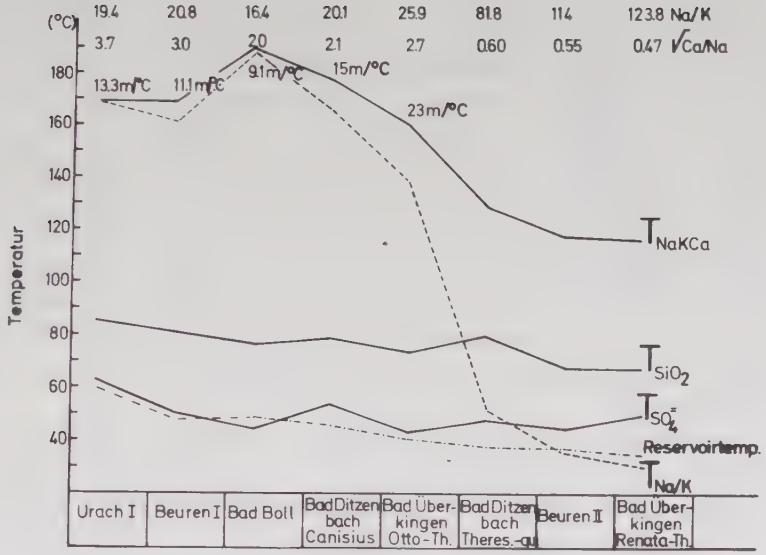


Abb. 17. Ergebnisse der Temperaturbestimmung mit Hilfe der verschiedenen chemischen Thermometer

$T_{Na\ /K}$	nach Truesdell (1976)
T_{SiO_2}	adiabatisch nach Truesdell (1976)
T_{NaKCa}	nach Fournier und Truesdell (1973)
$T_{SO_4^{2-}}$	nach Mizutani und Rafter (1969)

Die Verhältnisse Na^+/K^+ und $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ sind als molare Verhältnisse angegeben. Die geothermische Tiefenstufe in m/°C. Die Reservoirtemperaturen nehmen von links (Urach = 59 °C) nach rechts (Bad Überkingen - Renatatherme = 35 °C) ab.

Dabei gibt es beträchtliche Unterschiede dieser Temperaturen, sowohl bezüglich der verschiedenen 'Thermometer', als auch für die verschiedenen Thermalwässer. Die Temperaturen, die z. B. mit Hilfe des 'NaKCa Thermometers' bestimmt wurden, reichen von 116 °C für das Thermalwasser der Renatatherme Bad Überkingen bis zu 189 °C beim Thermalwasser von Bad Boll. Die Temperaturen, die sich aus dem Na^+/K^+-Verhältnis bestimmen lassen, streuen noch stärker. Sie sind auch verschieden für die beiden existierenden Thermometer von White u.Ellis (1973), welches im Fall des Thermalwassers der Renataquelle Bad Überkingen 41 °C anzeigt, für die Temperatur des Wassers Bad Boll 191 °C und bei dem 'Thermometer' von Fournier und Truesdell (1973), das im Fall der genannten Thermalwässer 30 °C und 187 °C anzeigt.

Bei den Thermalwässern mit den höchsten gemessenen Reservoirtemperaturen ist die Übereinstimmung zwischen den ermittelten Temperaturen des Na/K und des NaKCa 'Thermometers' am besten. Diese Übereinstimmung nimmt mit abnehmender Reservoirtemperatur stark ab (Abb.17). Die Wässer, bei denen die Übereinstimmung gut ist, haben hohe Ca^{2+}-Konzentrationen bei gleichzeitig niedrigen Na^+/K^+-Verhältnissen (Na^+/K^+ = 25) (Tab. (8)). Je geringer dieses Verhältnis ist, umso besser die Übereinstimmung der errechneten Temperatur; gleichzeitig ist es so, daß das Verhältnis $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ etwa den umgekehrten Trend aufweist. Gute Übereinstimmung findet man bei $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$-Verhältnissen von 2 - 3.7, schlechte für Verhältnisse kleiner 1. Abb.18 zeigt den Zusammenhang zwischen Na^+/K^+ und $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$. Wenn Na^+/K^+ abnimmt, steigt $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ an. Diese Zunahme ist ab etwa $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ = 25 besonders stark. Es gibt keine Anzeichen, daß bei einer zunehmenden Gesamtkonzentration $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ abnimmt, wie Michard, Fouillac (1976) gefordert haben, sondern es scheint so zu sein, daß Na^+/K^+ stärker zunimmt als $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ ab, so daß sich die zunehmende Temperatur vor allem aus der starken Abnahme von Na^+/K^+ erklärt und weniger aus der Zunahme von $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$. Die Thermalwässer sind vermutlich an $CaCO_3$ gesättigt, so daß $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ nur noch unwesentlich zunimmt. Die Folge davon sind zu hohe Temperaturen. Die Schlüsselrolle im System spielt dabei offensichtlich Na^+, als vorherrschendes Ion (Baldi, Ferrara, 1974). Vor allem in

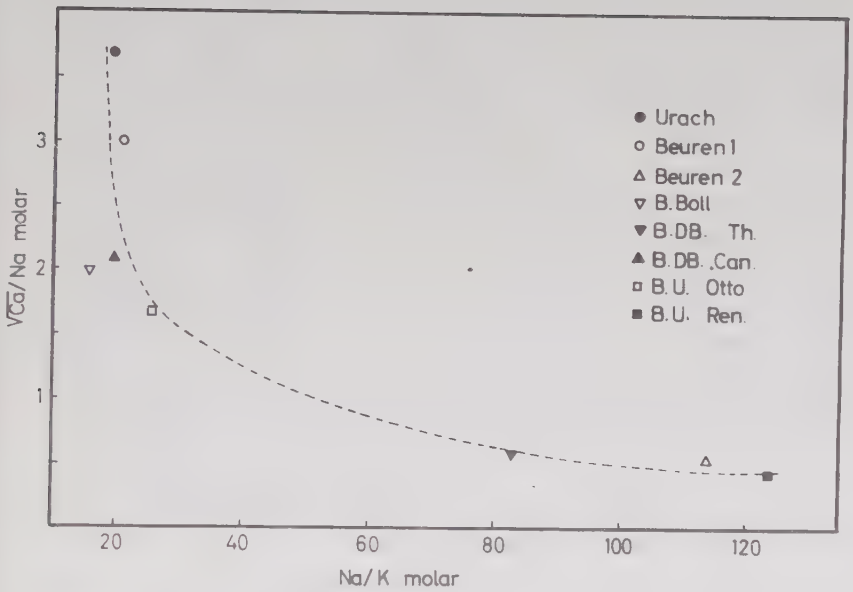


Abb. 18. Der Zusammenhang zwischen $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^{+}$ und Na^{+}/K^{+} zeigt die starke Abhängigkeit dieses Verhältnisses von den lithologischen Gegebenheiten im Aquifer.

den Fällen, in denen das 'NaKCa Thermometer' sehr niedrige Temperaturen ergibt wie bei Beuren 2 (118 °C), Bad Ditzenbach - Theresienquelle (129 °C), Bad Überkingen - Renatatherme (116 °C) ist die Konzentration von Na^{+} gegenüber den übrigen Kationen besonders ausgeprägt. Die genannten Thermalwässer haben hohe Na^{+}/K^{+}-Verhältnisse (80 - 120) und niedrige $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^{+}$-Verhältnisse (= 1.5). Die berechneten Temperaturen stimmen am ehesten mit denen des 'SiO_2 Thermometers' und den tatsächlichen Verhältnissen überein. Besonders K^{+} ist dabei stark benachteiligt, so daß wohl ein Gleichgewicht zwischen Lösung und den entsprechenden Mineralvergesellschaftungen ausgeschlossen scheint (Gl. (6)). Das dürfte letztlich auch der Grund für die sehr unterschiedlichen Temperaturen sein, die man mit dem 'Na /K Thermometer' bestimmen kann.

Die Fehlerabweichung bei den Temperaturbestimmungen sind jedoch nicht übermäßig groß.Ist zum Beispiel in einem Thermalwasser der Na^+ -Gehalt dieses Wassers um 21% geringer als die Natriumkonzentration in einem anderen Thermalwasser bei gleichbleibenden Ca^{2+} und K^+ -Gehalten,dann ist die mit dem 'NaKCa Thermometer' bestimmte Temperatur nur um 5% geringer. Der Fehler ist beim 'Na/K Thermometer' mit 16% jedoch größer. Die Wassertemperaturen,die sich auf Grund des Gehalts an gelöstem SiO_2 berechnen lassen,sind wesentlich niedriger und variieren von Quelle zu Quelle nicht so stark.Es wurde davon ausgegangen,daß das Wasser sich nur leicht konduktiv abkühlt, da die meisten Thermen eine Schüttung von >10 l/s haben und überdies verrohrt sind,so daß das Thermalwasser rasch an die Oberfläche gelangen dürfte.Quarztemperaturen wurden sowohl für die konduktive als auch die adiabatische Abkühlung bestimmt(Fournier, Truesdell, 1979).Die Ergebnisse unterscheiden sich um etwa 4 ^oC,wobei im Fall der konduktiven Abkühlung die niedrigere Temperatur angezeigt wird.

Wiederum sind wie schon bei den Kationenthermometern die Quellen mit den höchsten Reservoirtemperaturen auch die,bei denen die höchsten'SiO_2-Temperaturen' berechnet werden (Urach-86 ^oC, Beuren 1-82 ^oC, Bad Ditzenbach-Canisiusquelle-79 ^oC, Bad Ditzenbach-Theresienquelle-80 ^oC, Bad Überkingen-Ottotherme-74 ^oC). Erwartungsgemäß finden sich die geringsten Temperaturen bei Beuren 2 mit 68 ^oC und Bad Überkingen-Renatatherme,69 ^oC.

In Abb. 19 sind die Reservoirtemperaturen der Thermalwässer gegen die 'SiO_2-Temperaturen' aufgetragen.Die Punkte können durch eine Gerade angenähert werden,die die Steigung 1 besitzt.Der Korrelationskoeffizient beträgt r = 0.80.

Die Genauigkeit des 'SiO_2Thermometers' wird durch Verdünnung des Thermalwassers durch SiO_2-freie Wässer beeinflußt.Beispielsweise hat eine Verdünnung um 34% zur Folge, daß die angezeigte Temperatur um 16% geringer wird.Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Quarztemperaturen,die in Urach und Beuren 1 bestimmt wurden (86 ^oC bzw. 82 ^oC) den tatsächlichen Temperaturverhältnissen ander Wärmeaustauschfläche am nächsten kommen.Im Bohrloch der Forschungsbohrung 3,Urach wurde in 1604 m Teufe, in der dort das Grundgebirge einsetzt,eine Temperatur von 92.5 ^oC gemessen.

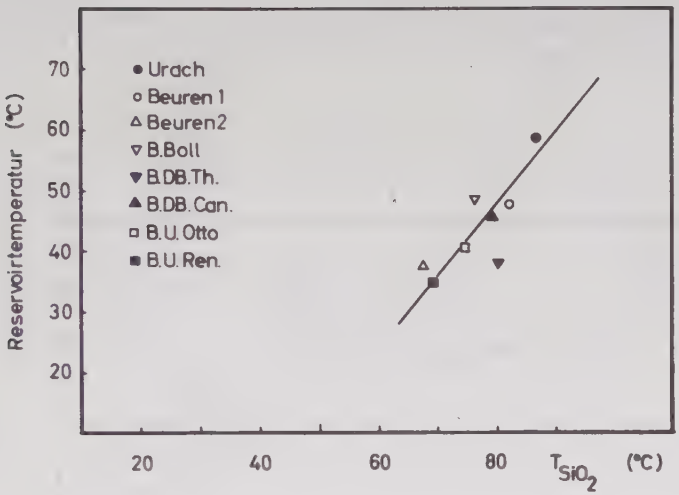


Abb. 19. Korrelation zwischen der ermittelten Quarztemperatur T_{SiO_2} und der Reservoirtemperatur der Thermalwässer

Offensichtlich zirkulieren größere Mengen von Wässern bis in diese Tiefe und erreichen dort ihre maximale Temperatur und ihre höchsten SiO_2-Konzentrationen. In diesem Falle handelt es sich um ein niedrig-thermales System, in welchem die Wassertemperaturen nie den Siedepunkt erreicht haben. Es scheint sich um echte Quarz-Gleichgewichtstemperaturen zu handeln, da nirgendwo Anzeichen von amorpher Kieselsäure zu entdecken waren. Auch sind die pH-Werte der Thermalwässer mit ph 6.0 - 7.5 nahezu neutral, so daß auch Lösung von Quarz und amorpher Kieselsäure wegen erhöhter pH-Werte ausgeschlossen werden kann. Das 'Chalcedon Thermometer' erbringt Temperaturen, die niedriger als die Reservoirtemperaturen sind. Die Temperaturen, die sich mit dem 'Sulfatthermometer' bestimmen lassen, entsprechen recht genau denen der jeweiligen

Reservoirtemperaturen, sind jedoch fast immer um ein paar(3 - 15) Grade höher und man kann den Trend beobachten zu einem positiven linearen Zusammenhang zwischen den Reservoirtemperaturen und den 'Sulfattemperaturen'. Der Korrelationskoeffizient beträgt r = 0.71 (Abb. 20).

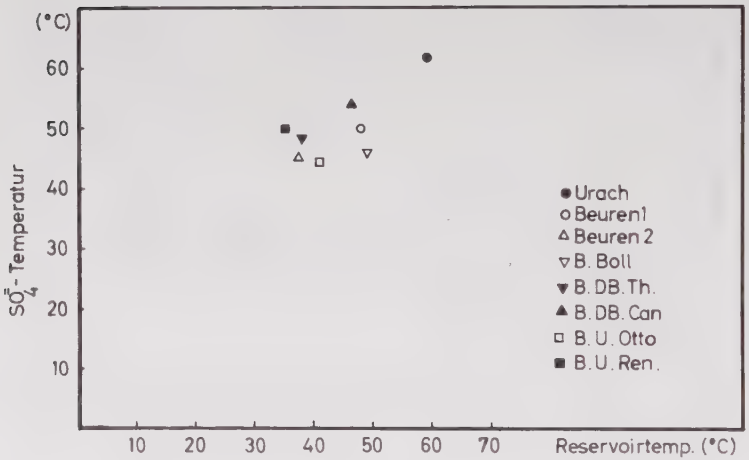


Abb. 20. Zusammenhang zwischen der Reservoirtemperatur und der 'Sulfattemperatur' der Thermalwässer

Daß die ermittelten Temperaturen so gut mit den Reservoirtemperaturen übereinstimmen, ist erstaunlich, da zwischen dem $\delta^{18}O$ des Thermalwassers und dem $\delta^{18}O$ des gelösten Sulfats keine Korrelation zu beobachten ist. Nach Cortecci (1978) ist dies aber ein Hinweis darauf, daß zwischen gelöstem Sulfat und Wasser kein Isotopengleichgewicht eingetreten ist. Die Temperaturen wurden nach dem 'Thermometer' von Mizutani und Rafter (1969) bestimmt, das meist den Vorzug bekommt vor dem älteren 'Thermometer' von Lloyd (1968).

Die Temperaturen, die mit Hilfe der Lloyd'schen Gleichung errechnet wurden, sind etwa 10 °C höher als diejenigen, die nach der Gleichung von Mizutani und Rafter (1969) bestimmt wurden. Geringfügige Änderung in der ^{18}O-Zusammensetzung des Thermalwassers, dessen 'Sulfattemperatur' bestimmt werden soll, haben keine großen Auswirkungen auf die bestimmte 'Temperatur'. Ändert sich beispielsweise der $\delta^{18}O$-Wert um $\pm$ 0.5 °/oo, für die bestehenden Verhältnisse ein recht großer Betrag, so ändert sich die Temperatur, die mit dem 'Sulfatthermometer' errechnet wird, nur um 3 °C. Eine Temperaturbestimmung des Systems mit Hilfe der Sauerstoffraktionierung zwischen Anhydrit und Wasser nach der Fraktionierungskurve von Lloyd (1968) ergibt 90 °C. Dabei wurde beim Anhydrit ein Wert von $\delta^{18}O$ = + 15.2 °/oo zugrunde gelegt, beim Thermalwasser $\delta^{18}O$ = 10.0 °/oo. Die großen Differenzen der mit Hilfe der verschiedenen chemischen Thermometer und des Sulfatthermometers Thermalwassertemperaturen sind ein Hinweis, daß es sich bei den Thermalwässern um Mischwässer handelt, bei denen die chemischen Komponenten nicht im Gleichgewicht sind (Cailleux et al., 1976); (Fournier und Truesdell, 1974).

5.2. $\delta^{18}O$-Werte von Gesteinsproben aus dem Kristallin der Forschungsbohrung 3, Urach

Aus der Forschungsbohrung 3 standen einige Gesteinsproben aus dem Kristallin zu Untersuchungszwecken zur Verfügung. Tab. 17 gibt eine kurze Beschreibung der Proben und die Ergebnisse der Isotopenbestimmungen wieder. Die primäre Isotopenzusammensetzung der meisten granitischen Plutone ist ziemlich einheitlich ($\delta^{18}O$ +7.0 bis +10.0 und δD -65 bis -85 °/oo). Vor allem der ^{18}O-Gehalt dieser Gesteine unterscheidet sich beträchtlich von dem in meteorischen Grundwässern (Taylor, 1977).

Tab. 17. $\delta^{18}O$-Werte von Kristallinproben der Forschungsbohrung 3, Urach

Nr.	Teufe (m)	Gestein	Beschreibung	‰ $\delta^{18}O$	‰ δD
FB U3/1	3323.5	Granodiorit - Tonalit sauer, Fließgefüge feinkörnig	Qz, Plg teilweise serizitisiert Ksp, Titanbiotit - Apatit, Erz, Zr, Titanit Orthit, Hbl.	+ 4.0	
FB U3/2	3305.5 Kluftbesatz	Granodiorit ? tektonisch durchbewegt mit Scherbahnen Klüfte mit Cc oder Erz verfüllt	Qz, Plg (stark zersetzt, Kalzitabsch., Serizit, Epidotabsch.) Bt (vollkommen chloritisiert) - Apt, Zr, Erz	+ 7.8	
FB U3/3	3251	Granodiorit hypidiomorphes Gefüge	Qz, Plg (etw. serizitisiert) Ksp, Bt (titanreich, stark chloritisiert) - Apt., Erz, Titanit, Zr	+ 5.0	
FB U3/4	3251.5 Kluftbelag	brekziiert mittelkörnig	Qz, Plg, viel Cc	+ 6.0	
FB U3/5	3206 Kluft	Granodiorit feinkörnig	Qz, Plg (serizitisiert, Cc-Absch.), Ksp, Bt (vollkommen chloritisiert) Hbl (stark zersetzt) - Apt, Erz	+ 6.7	

Nr.	Teufe (m)	Gestein	Beschreibung	°/oo $\delta^{18}O$	δD
FB U3/6	3205.5	Tonalit-Granodiorit Übergang zu Titanit-Fleckengest.	Qz, Plg (leistenförmige Einsprenglinge, Calcitein-schl.) Bt, Hbl (zersetzt) - Apt, Erz, Titanit, An	+ 6.3	
FB U3/7	2936	Biotit-Cordierit-Gneis metatektisch bzw. ana-tektisch überprägt	Qz, Plg (stark zersetzt) Bt (vollkommen chloritisiert, Saginitgitter, Rutilabsch.) Ksp. - Cordierit (in Pinit umgew.) Rutilkörner	+ 7.8	
FB U3/8	2932 Bleichzone	Bt-armer Granit stark zersetzt	Qz, Plg (stark serizitisiert) Bt (vollkommen chloritisiert) Ksp. - Apt. Klüfte mit Erz und Cc-Füllung Sammelkrist. zu Hellglimmer	+ 8.0	
FB U3/9	2416	Bt-armer Granit tektonisch durchbewegt	Qz, Plg (serizitisiert, Kal-zitabsch.; Erzdurchstäubung) Ksp (Erzdurchstäubung) Bt (vollkommen chloritisiert) - Apt., Zr, Erz Sammelkrist. von Serizit	+ 8.8	

Nr.	Teufe (m)	Gestein	Beschreibung	‰ $\delta^{18}O$	‰ δD
FB U3/10	1951 Bleichzone	Orthogneis, etwas porph.; granobl. Gefüge; Kataklase	Qz, Plg (stark serizitisiert) Bt (vollkommen chloritisiert) - Erz, als Kluftfüllung kleinkörniges Flasergef.	+ 9.0	
FB U3/11	1953	Zweiglimmergranit mit Cordierit Kataklase	Qz, Plg (stark serizitisiert; serizitisierte Sammelkrist., Einschl. von Cord., Kalzitaussch.),Ksp, Bt, Mt - Erz	+ 8.4	
FB U3/12	1677	Granodiorit	Qz, Plg (leicht zersetzt, Kalzitabsch.) Ksp, Bt, Hbl (völlig zersetzt in Chlorit und Cc) - Apt, Erz, Zr	+ 5.8	
FB U3/13	1641	Bt-Plg-Gneis-Migmatit	Qz, Plg (serizitisiert, Cc-Absch.) Bt (zersetzt mit Knickbändern) - Erz, viel Apt. Titanit etwas tektonisch durchbewegt Gefüge teils granoblastisch teils hypidiomorph-körnig	+ 9.5	
FB U3/14	1634	Migmatit von Hbl-führenden Bt-Plg-Gneis	Qz, Plg, Titan-Bt - Erz, Titanit, Monazit Apt. Zr Gefüge granoblastisch	+ 9.0	

In den Fällen, in denen meteorisches Wasser besonders leicht ist und in genügend großen Mengen zirkuliert, kommen größere Isotopenänderungen dadurch zustande, wenn solche Wässer mit dem Gestein Sauerstoff austauschen.

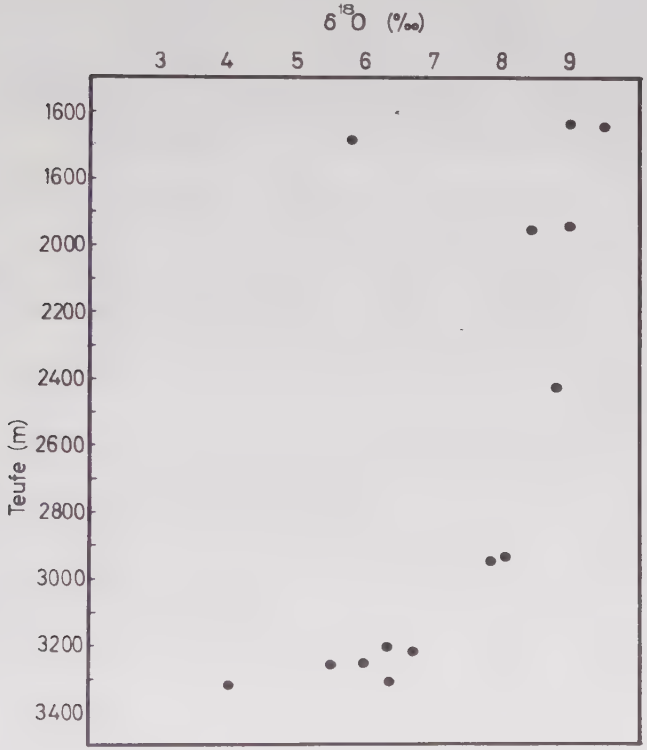


Abb. 21. ε^{18}O-Werte der untersuchten Gesamtgesteinsproben aus dem Kristallin zwischen 1600 und 3330 m

Abb. 21 zeigt die $\delta^{18}O$-Werte des Gesamtgesteins. Recht beträchtliche Variationen sind festzustellen. Es gibt eine Tendenz zu abnehmenden ^{18}O-Gehalten mit der Tiefe. Im obersten Bereich des Kristallin die höchsten Werte mit +9.5 °/oo, in 3323 m +4.0 °/oo. In 3305.5 m, 3251.5 m, 3206 m, 2932 m und 1951 m Teufe wurden neben Proben aus dem 'normalen' Gestein auch solche Gesteinsproben, die ausgebleicht aussahen, entnommen und mit den $\delta^{18}O$-Werten des nicht ausgebleichten Gesteins verglichen. Eine bevorzugte Abreicherung von ^{18}O aus den Gesteinen der Bleichzonen konnte nicht nachgewiesen werden.

In den Proben, die aus dem obersten Teil des Kristallin entnommen wurden, ist kein Hinweis auf eine ^{18}O-Abreicherung festzustellen. Dieser Bereich müßte aber im Falle einer Zirkulation größerer Mengen von Wasser am stärksten betroffen sein und man sollte erwarten, daß mit zunehmender Tiefe die Menge des zirkulierenden Wassers geringer wird und die $\delta^{18}O$-Werte denen von unverändertem Gestein entsprechen. Erstaunlicherweise haben aber die Proben aus der größten Tiefe (3323.5 m) die 'leichtesten' $\delta^{18}O$-Werte (+4.0 °/oo). Eine Probe aus 3251 m mit einem $\delta^{18}O$ von +5.0 läßt ebenfalls Hinweis auf Austausch mit Wasser erkennen. Das bedeutet aber nicht, daß ein Zusammenhang mit dem jetzigen Thermalwassersystem besteht. Das Zirkulationssystem der Thermalwässer in der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie bleibt wohl auf den sedimentären Bereich beschränkt.

5.3. Diskussion verschiedener Mischmodelle

5.3.1. 'Das magmatische Modell'

Sieht man einmal von genetischen Unterschieden ab, denen diese Wässer ihre Entstehung verdanken mögen, so kann man sie sich auch durch Mischung von Wässern verschiedener Ausgangszusammensetzung entstanden denken. Im einfachsten Fall soll sich rein meteorisches Wasser, wobei dieses die Isotopenzusammensetzung des Wassers von Beuren 2 haben soll, mit 'magmatischem' Wasser mischen. Auf eine genauere Definition dieses Begriffs wird verzichtet; jedoch müßte ein solches 'magmatische' Wasser einen $\delta^{18}O$-Wert von +5 bis +11 °/oo besitzen und δD-Werte von -40 bis -60 °/oo (Sheppard, Epstein, 1970); (Matsuo et al., 1978); Gutsalo, Vetshtein, 1974); (White, Barnes, O'Neil, 1973); (Sheppard, Nielsen, Taylor, 1971); (Maliuk, Artemchuk, 1974). Wenn dieses hypothetische 'magmatische' Wasser einen mittleren Wert von +8 °/oo hat, dann brauchte man davon 7 % und ~93 % meteorisches Wasser der vorgenannten Zusammensetzung, um die Wässer der Gr.1u.3 zu erhalten. Entsprechende Mischungen führen zu Wässern der Gruppen 2, 3 und 4. Dieses Verfahren ergibt jedoch beim Wasserstoff Resultate, die nicht mit den tatsächlichen Gegebenheiten übereinstimmen. Bei heißen Wässern anderer Gegenden, die nicht meteorischen Ursprungs waren, wurden außerdem sehr hohe Cl^--Gehalte festgestellt, was bei den untersuchten Thermalwässern nicht der Fall war. Es wird deshalb vermutet, daß sofern überhaupt Wasser vorhanden ist, welches einen anderen als meteorischen Ursprung hat, dieses nur einen sehr geringen Anteil, d.h. < 1 % ausmacht.
Aus diesem Grund wird ein anderes einfaches Mischmodell vorgestellt, welches ohne einen 'magmatischen' Beitrag auskommt. Als Mischungsindikatoren sollen wiederum die Sauerstoff- und Wasserstoffisotope herangezogen werden. Die Ergebnisse aus diesen Überlegungen werden dann verglichen mit den Ergebnissen, die sich durch die Anwendung des 'warm-spring-mixing-models' (WSMM) von Truesdell, Fournier (1977), Fournier (1977) (1977), Fournier, Truesdell (1974), Fournier (1979), McKenzie, Truesdell (1977) ergeben.

5.3.2. Mischmodelle ohne 'magmatischen' Wasseranteil (Modell 1)

Zunächst sollen nur Wässer gemischt werden, deren $\delta^{18}O$ und δD bekannt ist, d.h. eine eventuell vorhandene 'heiße' Tiefenkomponente mit etwas anderer Zusammensetzung, jedoch nicht 'magmatischer' Art, bleibt außer Betracht. Wasser der Quelle Beuren 2 soll das meteorische Reservoir M 1 darstellen, als der 'leichte' Anteil dieser Mischung. Die 'schwere' Komponente wird durch die Wässer der Gruppen 1 und 3, die der Einfachheit halber zusammengefaßt sind, repräsentiert. Bei diesem Modell wird die Anwendbarkeit dadurch begrenzt, daß Kombinationen, die auf Grund der $\delta^{18}O$-Werte möglich sind, für δD nicht in gleichem Maße durchführbar sind, da eben die Wässer die Craig-Beziehung $\delta D = 8\ \delta^{18}O + 10$ nicht genau erfüllen. Als sinnvolle Kombinationen, sowohl für δD als auch $\delta^{18}O$ bleiben übrig :

40 M1 + 60 Gr 1,3 --- Gr 4 (a)
50 Gr 1,3 + 50 Gr 2 --- Gr 4 (b)

D.h. 40 % Wasser aus dem Reservoir M1 (=Beuren 2) mischt sich mit 60 % Wasser aus dem Reservoir der Gr 1,3 (Urach, Beuren 1, Bad Ditzenbach - Theresienquelle, Bad Überkingen - Renatatherme), oder 50 % Wasser aus der Gr 1,3 und 50 % aus Gr 2 (Bad Boll, Bad Ditzenbach - Canisiusquelle) mischen sich ebenfalls zum Wasser der Gr. 4 (Bad Überkingen - Ottotherme, vgl. Abb.22). Diese Kombinationsmöglichkeiten erweitern sich, wenn man noch annimmt, daß zusätzlich eine tiefzirkulierende 'heiße', etwas 'schwerere' Tiefenkomponente, mit längerer Aufenthaltsdauer im Reservoir, in diesen Zyklus eingreift.

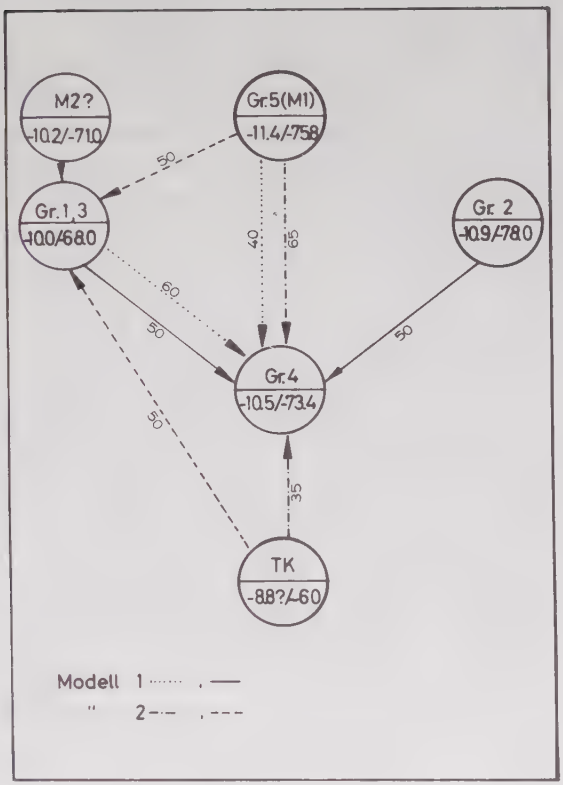


Abb. 22. Modell zur Erklärung der möglichen Mischungsverhältnisse bei den Thermalwässern der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie.
Die Zahlen in der unteren Hälfte der Kreise bedeuten $\delta^{18}O$ bzw. δD Werte.
TK = hypothetische Tiefenkomponente.
Die Zahlen an den Mischungspfeilen sind Angaben in (%).

5.3.3. Erweitertes Mischmodell ohne 'magmatischen' Anteil (Modell 2)

Dabei wird angenommen, daß diese Tiefenkomponente (TK) ein $\delta^{18}O$ von -8.8 °/oo haben soll und ein δD von -60 °/oo. Kennt man den Heißwasseranteil X und damit die Kaltwasserfraktion (1-X), kann man aus dem $\delta^{18}O$ des (gemischten) Thermalwassers und dem $\delta^{18}O$ des nicht thermalen Wassers in der Gegend das $\delta^{18}O$ der Tiefenwasserkomponente abschätzen. Für das Uracher Thermalwasser ergibt sich ein Wert von $\delta^{18}O$ = -8.8 °/oo. Dann lassen sich folgende weiteren Gleichungen angeben :

50 M1 + 50 TK --- Gr 1,3 (c)
65 M1 + 35 TK --- Gr 4 (d)

Man kann sehen, daß sich Wasser der Gr 4, Bad Überkingen - Ottotherme aus relativ vielen verschiedenen Kombinationen erzeugen läßt, wobei die Gleichungen a, b die besten Werte sowohl für $\delta^{18}O$ als auch δD ergeben, während Gleichung (d) nur für den Sauerstoff genau stimmt und für δD die Übereinstimmung weniger gut ist. Wasser der Gr 1,3 läßt sich einmal als Mischung erklären (Gleichung c) oder als gänzlich meteorisches Wasser, wobei sich wiederum beim δD Unstimmigkeiten ergeben (M2). Wasser der Gruppe 2 ist isotopisch nicht als Mischung der verschiedenen Thermalwässer zu erklären und scheint eine eigenständige Genese zu haben. Es ist wohl so, daß an solchen Mischungen Wasser des Reservoirs M1 immer beteiligt sein muß, da sonst die leichteren $\delta^{18}O$ und δD Werte gar nicht zustandekommen könnten. Als wichtigstes Ergebnis dieser Überlegungen bleibt festzuhalten, daß etwa 40 - 65 % meteorisches, isotopisch unverändertes Wasser an der Bildung der verschiedenen Thermalwässer beteiligt sein muß. Um mehr über Art und Weise dieser Mischungen aussagen zu können, ist es notwendig, zu den Isotopendaten noch chemische Untersuchungen heranzuziehen (Baldi et al., 1976).
In der Tab. (6) sind die Ergebnisse der Untersuchung der wichtigsten Elemente, wie sie während des Meßzeitraums von 1977 - 1979 durchgeführt wurden, dargestellt. In der letzten Spalte sind die Resultate der Tritiumbestimmungen, die an den

Wässern vorgenommen wurden, aufgeführt.
Bezieht man diese Daten in die Überlegungen mit ein, dann zeigt sich, daß die vorgenannte Gruppierung weitgehend beibehalten werden kann. In der Gruppe 1 (Beuren 1, Urach) stimmen die Gehalte der verschiedenen Kationen sehr gut überein, wobei Beuren 1 etwas erhöhte Konzentrationen besitzt. Die Wässer der Gr 3 (Bad Ditzenbach - Theresienquelle, Bad Überkingen - Renatatherme) haben ebenfalls gut übereinstimmende Kationenkonzentrationen, die jedoch bedeutend niedriger sind als die der Gr 1, obwohl die Wässer beider Gruppen fast gleiche $\delta^{18}O$ und δD Werte besitzen. Recht ähnlich in ihrer chemischen Konzentration sind auch jene Wässer, die auf Grund ihrer 'leichten' $\delta^{18}O$-Werte in der Gr 2 zusammengefaßt sind (Bad Boll, Bad Ditzenbach - Canisiusquelle). Unter diesen Bedingungen wird Wasser, das sowohl isotopisch als auch chemisch die Zusammensetzung der Gr 4 hat, erklärbar als Zumischung von Wasser der Gr 2 zu der gleichen Menge Wasser der Gr 3 (Gleichung b). Neben den Isotopendaten läßt sich dieses an den Mg^{2+}-Gehalten gut demonstrieren. Bei den übrigen Kationen ist der Fall jedoch nicht so eindeutig. Zwar liegen auch hier die Konzentrationen der Wässer von Gr 4 zwischen denen von Gr 2 und Gr 3, doch mögen hier noch andere Prozesse, wie z. Bsp. Ionenaustausch eine Rolle spielen und den Einblick in die Verhältnisse in den Aquiferen erschweren.

5.3.4. Mg^{2+} als Mischungsindikator

Mg^{2+} eignet sich in vielen Fällen gut, um Mischungen zwischen verschiedenen Thermalwässern zu belegen. Die untersuchten Thermalwässer haben Mg^{2+}-Konzentrationen, die mehr oder weniger mit der Tiefe zunehmen. Das Wasser der Ottotherme-Bad Überkingen kann man sich entstanden denken als eine Mischung aus der gleichen Mengen Thermalwasser aus dem Stubensandsteinaquifer mit Mg^{2+}-Konzentrationen von 15 - 20 mg/l und Thermalwasser aus dem Muschelkalk mit Mg^{2+}-Gehalten von 110 - 120 mg/l. Die Thermalquellen von Bad Boll und Bad Ditzenbach - Canisiusquelle führen Wässer mit Mg^{2+}-Gehalten, wie sie in den anderen Thermalwässern des Muschelkalkaquifers erst in größerer Tiefe von 700 - 750 m Tiefe vorkommen.

Die Zunahme von Mg^{2+} mit der Tiefe geht darauf zurück,daß mit Ausnahme von Bad Boll und Bad Ditzenbach-Canisiusquelle, mit ihrer flachen Lagerung,die Muschelkalkaquifere mit ihren höheren Mg^{2+}-Konzentrationen tiefer liegen als die geringer konzentrierten Stubensandsteinwässer.

5.3.5 Mischmodell für Thermalwässer des niederthermalen Bereichs ('WSMM')

Aufsteigendes heißes Wasser kann sich adiabatisch abkühlen (sieden),durch Wärmeleitung oder durch Mischen mit oberflächennahem,kalten Wasser.Fournier und Truesdell (1974) nehmen an, daß Wasser aus Quellen mit Schüttungsmengen von 100-200 l/min, wenig Wärme pro Einheit,bezogen auf die Geamtmenge Wasser,an das umgebende Gestein abgegeben hat.Die chemische Zusammensetzung eines Mischwassers zeigt dann ein eindeutiges Ungleichgewicht zwischen Wasser und Gestein an,bezogen auf die Quelltemperatur am Ausfluß.Hinweise auf Mischwässer sind Änderungen in der Wassertemperatur und im Cl^--Gehalt der verschiedenen Quellen eines Thermalgebietes.Die Anwendung der sogenannten chemischen Thermometer,die im Falle des Gleichgewichts möglichst gut übereinstimmen sollten und auf $\pm$ 25 °C mit der Quelltemperatur übereinstimmen muß,bieten ebenfalls eine Möglichkeit Mischwasser zu erkennen.Ist die Aquifertemperatur höher als die atmosphärische Siedetemperatur,dann kühlt sich das Wasser adiabatisch durch Sieden ab und man erhält siedende Quellen. In solchen Fällen muß bei der Anwendung des Modells die Dampfabscheidung während des Aufstiegs mit berücksichtigt werden (Fournier, 1977);(Fournier,Truesdell, 1974), (Truesdell,Fournier, 1977,1976); (McKenzie,Truesdell, 1977); (Truesdell,Nathenson, 1977).
Im Bereich der'Schwäbischen Anomalie' mit maximalen Reservoirtemperaturen von 60 °C kann auf diese Betrachtung verzichtet werden.Das Modell läßt sich dann auf eine recht einfache Vorstellung reduzieren und darstellen,wobei zu sehen ist,daß ihm die gleichen Mechanismen zugrunde liegen wie den anderen vorgestellten Modellen (Abb.23).

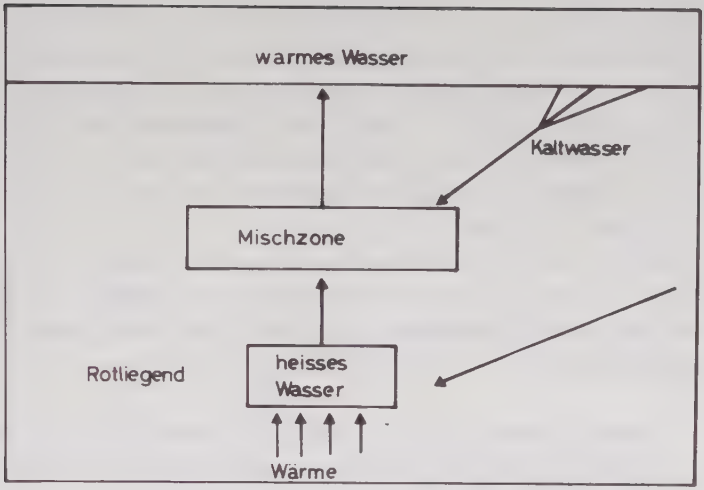


Abb. 23. Skizze des Mischmodells für Wasser des niederthermalen Bereichs, ohne Dampfabscheidung (WSMM)

Die Temperatur der warmen Quellen hängt ab von den Wärmekapazitäten der Mischungskomponenten, d.h. des kalten und warmen Wassers, sowie deren Mengenverhältnis. Um das 'WSMM' anwenden zu können, ist es notwendig die Temperatur und den SiO_2-Gehalt des kalten Wassers vor der Mischung und die Temperatur und den SiO_2-Gehalt des warmen Mischwassers zu kennen. Man muß darüberhinaus voraussetzen, daß die ursprüngliche SiO_2-Konzentration der Heißwasserkomponente eine Funktion der Löslichkeit von Quarz ist und daß nach dem Mischen SiO_2 weder gelöst noch ausgeschieden wird. Sind diese Bedingungen alle gegeben, dann gibt das Modell auch eine wahrscheinliche maximale Untergrundtemperatur für das heiße Wasser an. Zusammen mit geologischen und geophysikalischen Messungen sollte die tatsächliche Temperatur ermittelt werden können.

Man kann nun zwei Gleichungen angeben, die nach den beiden Unbekannten, der Temperatur und dem Verhältnis Heiß- zu Kaltwasser aufzulösen sind, da Temperatur und SiO_2-Gehalt der warmen Quelle verschiedene Funktionen des heißen Wassers sind. Unterhalb 100 °C ist die Wärmekapazität von flüssigem Wasser, das mit Dampf koexistiert (gesättigt ist), ausgedrückt in cal/g ungefähr numerisch gleich der Temperatur des Wassers in °C. Für Temperaturen >100 °C findet man die Beziehung zwischen Temperatur und Wärmekapazität in Tafeln (Keenan, Keyes, 1936); (Keenan et al., 1969).
In einem rechnerisch-graphischen Verfahren nach Fournier und Truesdell (1974) nimmt man eine Reihe von Wärmekapazitätswerten der heißen Komponente an, gemäß den Temperaturen aus den Dampftabellen.

$$X_t = \frac{\text{(Wärmekapazität d. Heißwassers)-(Temperatur d. warmen Quelle)}}{\text{(Wärmekapazität d. Kaltwassers)-(Temperatur d. Kaltwassers)}}$$

Die so berechneten X_t-Werte trägt man gegen die Temperaturen auf, von welchen die Wärmekapazitäten des heißen Wassers abgeleitet wurden. Ähnlich verfährt man mit SiO_2, indem man eine Anzahl passender SiO_2-Gehalte für die Temperaturen des heißen Wassers annimmt.

$$X_{Si} = \frac{(SiO_2 \text{ im Heißwasser}) - (SiO_2 \text{ im Warmwasser})}{(SiO_2 \text{ im Heißwasser}) - (SiO_2 \text{ im Kaltwasser})}$$

Man trägt nun ebenfalls die berechneten X_{Si}-Werte gegen die entsprechenden Temperaturen auf (Abb. 24 - 31).
Der Schnittpunkt beider Kurven ergibt die geschätzte Temperatur der heißen Komponente und den Anteil des kalten Wassers an der Mischung.

Abb. 24

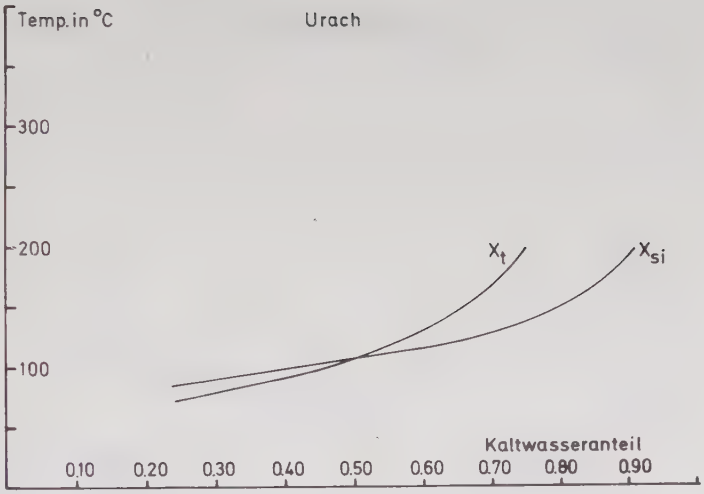
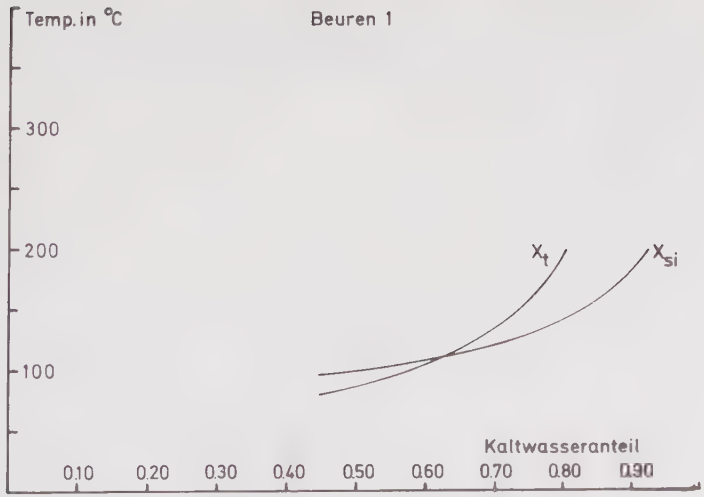

Temp. in °C
Urach
300
200
100
X_t
X_{si}
Kaltwasseranteil
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

Abb. 25


Temp. in °C
Beuren 1
300
200
100
X_t
X_{si}
Kaltwasseranteil
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

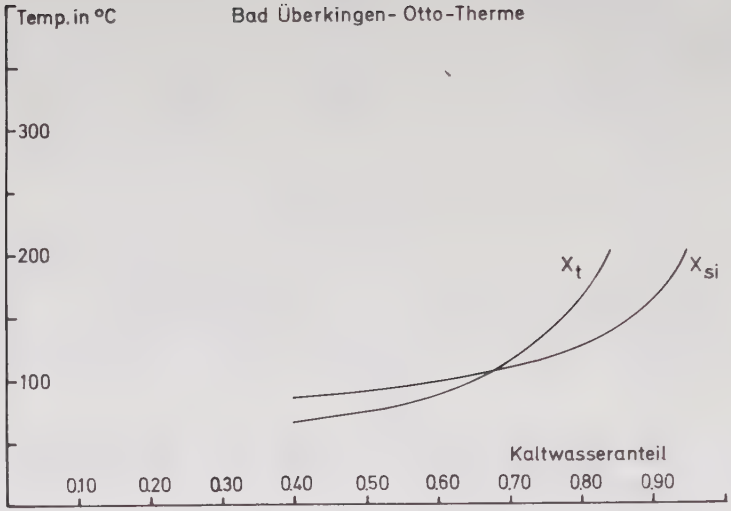

Temp. in °C
Bad Überkingen- Otto-Therme
300
200
100
X_t
X_{si}
Kaltwasseranteil
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

Abb. 26

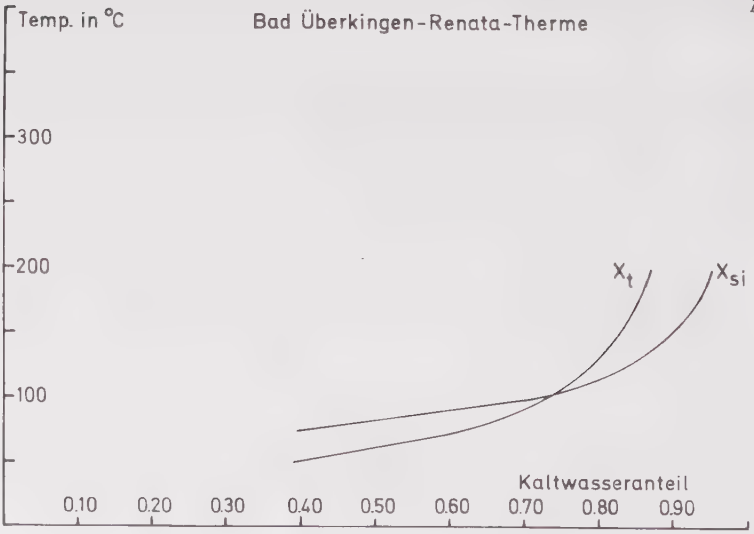

Temp. in °C
Bad Überkingen-Renata-Therme
300
200
100
X_t
X_{si}
Kaltwasseranteil
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

Abb. 27

Abb. 28

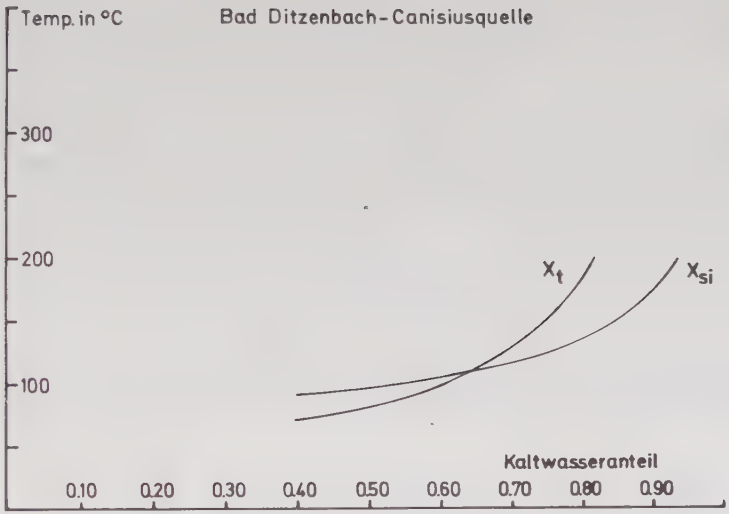
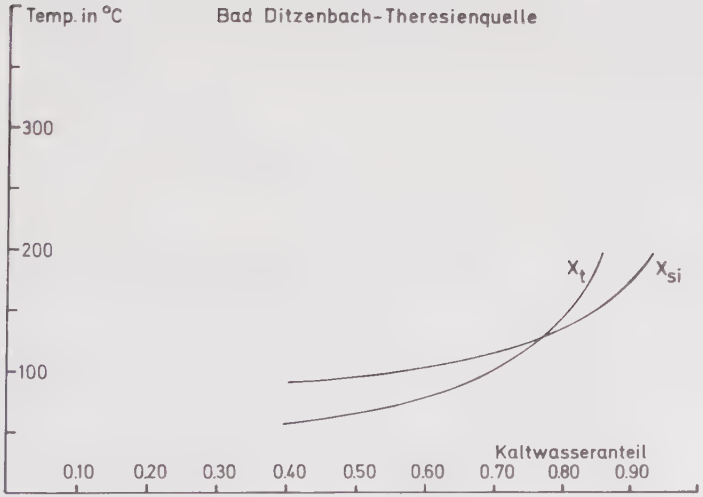

Temp. in °C
Bad Ditzenbach-Canisiusquelle
300
200
100
X_t
X_{si}
Kaltwasseranteil
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

Abb. 29


Temp. in °C
Bad Ditzenbach-Theresienquelle
300
200
100
X_t
X_{si}
Kaltwasseranteil
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

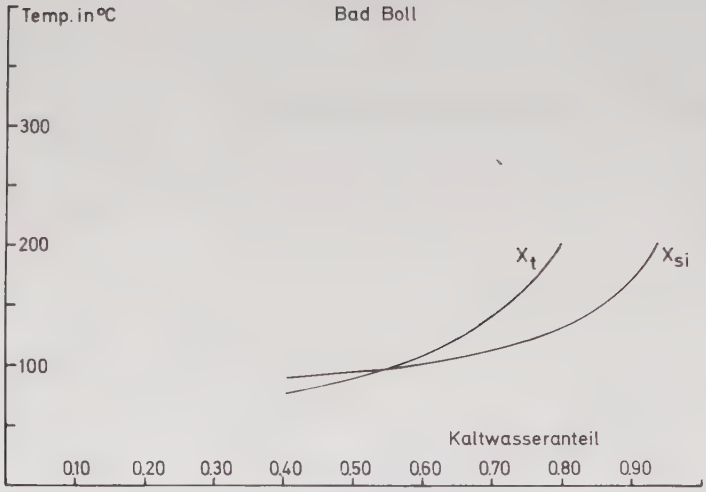


Abb. 30

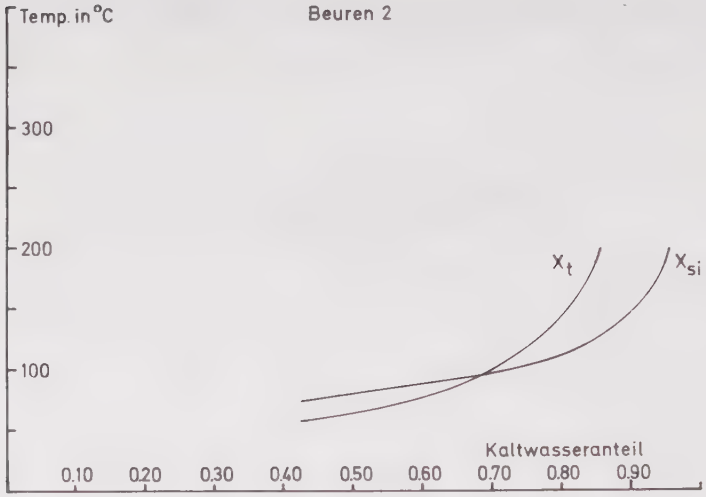


Abb. 31

Abb. 24-31. Anteil des Kaltwassers ander Thermalmischung und Temperatur des heißen Tiefenwassers der verschiedenen Thermalwässer nach 'WSMM'.Erklärung von X_t und X_{Si} im Text.

Bei der Anwendung dieser Methode auf die Thermalwässer der Anomalie wurde als Kaltwasserkomponente das Wasser der Diegelequelle (DQ) ausgewählt, deren mittlerer SiO_2-Gehalt 7.5 mg/l beträgt, bei einer ziemlich konstanten mittleren Temperatur von 10.2 °C. Das Ergebnis ist in den Abb. 24 - 31 dargestellt.

Neben dem diskutierten Verfahren wurde eine weitere Methode zur Bestimmung des Kaltwasseranteils angewandt. Dies ist ein rein graphisches Verfahren, dem ebenfalls der SiO_2-Gehalt und die verschiedenen Wärmekapazitäten der Wässer vor und nach der Mischung zugrundeliegt und das im folgenden als 'DSVE-Modell' benannt ist (Truesdell, Fournier, 1977).

Tab. 18a. Kaltwasseranteile und max. erreichte Temperatur nach den verschiedenen Modellen

	Modell 1	Modell 2	(1-X) [1] 'WSMM'	(1-X) [1] 'DSVE'
Urach	0	0.5	0.50	0.40
Beuren 1	0	0.5	0.64	0.60
Beuren 2	1	1	0.68	0.68
Bad Boll			0.54	0.42
Bad Ditzenbach Canisiusquelle			0.65	0.60
Bad Ditzenbach Theresienquelle	0.5	0.5	0.76	0.77
Bad Überkingen Renatatherme	0.5	0.5	0.73	0.74
Bad Überkingen Ottotherme	0.4	0.4 - 0.6	0.65	0.60

Tab. 18b. Maximale Temperatur der Heißwasserkomponente (^{o}C) nach dem 'WSMM' und 'DSVE'

	'WSMM'	'DSVE'
Urach	105	100
Beuren 1	115	110
Beuren 2	105	100
Bad Boll	105	80
Bad Ditzenbach Canisiusquelle	112	110
Bad Ditzenbach Theresienquelle	132	138
Bad Überkingen Renatatherme	108	105
Bad Überkingen Ottotherme	105	90

[1] (1-X) Kaltwasserfraktion

Aus den Tabellen (18a) und (18b) ist ersichtlich, daß mit dem 'WSMM' und dem 'DSVE' Modell Kaltwasseranteile von 0.5 bis 0.7 abgeschätzt werden. Beide Modelle liefern gut übereinstimmende Ergebnisse. Vergleicht man diese mit den Frischwasseranteilen aus den Isotopenmischmodellen, so zeigt sich, daß sie meist etwas niedrigere Werte ergeben. Die Übereinstimmung mit dem 'WSMM' und 'DSVE' ist gut im Falle von Urach und Beuren 1. Modell 1 bringt überhaupt die geringste Übereinstimmung. Beide Isotopenmischmodelle sind nur bedingt anwendbar und können bei Bad Boll und Bad Ditzenbach - Canisiusquelle keine Aussagen über eventuelle Mischungen machen. Trägt man den berechneten Frischwasseranteil (nach 'WSMM') gegen die Reservoirtemperatur der einzelnen Quellen auf, ist eine deutliche positive Korrelation zu beobachten, r = 0.90. Der Kaltwasseranteil nimmt mit zunehmender Temperatur ab (Abb. 32).

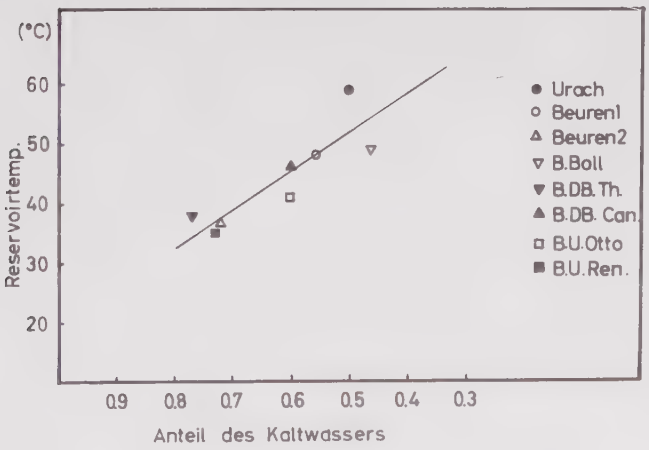


Abb. 32. Korrelation zwischen dem Anteil des kalten Wassers und der Reservoirtemperatur der Thermalwässer

Diese Tatsache ist ein gutes Argument für das 'WSMM',und die Vorstellung vom Vorhandensein einer 'heißen' bzw. warmen Tiefenkomponente scheint den tatsächlichen Verhältnissen recht nahe zu kommen. In der Tab. (18b) sind die erreichten Maximaltemperaturen dieser Tiefenkomponente aufgelistet. Das 'WSMM' und 'DSVE' Modell erzielen gut übereinstimmende Ergebnisse. Sieht man einmal von der Temperatur ab, die sich für die Theresienquelle in Bad Ditzenbach ergibt, so werden Temperaturen angezeigt, die verglichen mit denen des 'SiO_2 Thermometers' um 15 - 20 °C höher sind (Tab. (16), S.62).
Die vorgestellten Mischmodelle stellen einen Versuch dar, die verschiedenen $\delta^{18}O$-, δD-Gehalte und auch die chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Thermalwässer zu erklären als das Ergebnis der Vermischung von meteorischem Wasser, Thermalwässer verschiedener Zusammensetzung, sowie einer Tiefenkomponente von 'heißen', etwas 'schwerem', längerfristig zirkulierendem Wasser. Auf Grund von Isotopendaten und den Ergebnissen chemischer Analysen, lassen sich die Thermalwässer in 5 Gruppen einteilen. Bei den Mischungsberechnungen ergeben sich für $\delta^{18}O$ gute Werte, während für δD nicht immer die entsprechende Genauigkeit erzielt wird. Wasser der Gruppe 2 läßt sich nicht als Mischung verschiedener Thermalwässer erklären und scheint eine andere Genese zu haben. Durchmischung mit anderen Wässern ist in diesem Fall nicht gegeben. Auch durch den Chemismus wird die Anwendbarkeit der Modelle etwas eingeschränkt, z. B. Gr 4 (= Bad Überkingen - Ottotherme) läßt sich isotopisch auf verschiedene Weise kombinieren, berücksichtigt man aber noch die Kationen, kommt wohl am ehesten Gl (b) in Betracht. Mischung scheint nicht nur stratiform vor sich zu gehen, sondern in die verschiedenen Aquifere überzugreifen, z. B. Zumischung von Beuren 2 (Gr.5). Der aus diesen Modellen abgeschätzte Anteil an Frischwasser beträgt 40 - 65 % . Im Widerspruch dazu stehen die Ergebnisse der Tritium-Untersuchungen, die mit einer Ausnahme fast keine Aktivität anzeigen. Das Wasser von Bad Überkingen - Ottotherme hat mit 1.5 TU einen relativ hohen Tritiumgehalt. Die Wässer sind jedoch alle mit großer Wahrscheinlichkeit vor 1953 gebildet worden, wobei episodische Beimischungen durch

jüngere Oberflächenwässer jedoch nicht auszuschliessen sind. Bei diesen wurden folgende Tritium-Gehalte gemessen : Erms/Urach 121 $\pm$ 9 TU, Diegelequelle 112 $\pm$ 8.4 TU. Dies sind Konzentrationen, wie sie für Wässer gelten, die nach 1953 gebildet wurden. Pearson und Truesdell (1978) konnten auf Grund des Tritium-Gehaltes des Yellowstone river, der 1976 200 TU hatte, dessen Reservoirdauer zu 10 Jahren bestimmen, da der Fluß höhere Tritium-Gehalte hatte als die damaligen Niederschläge. Die dortigen warmen Quellen hatten Werte von 0.5 bis 30 TU. Aus den Änderungen ihrer Tritium-Gehalte während der Jahre 1968 - 1976 kam er auf Grund seiner Modellvorstellung zu dem Schluß, daß diese aus tritiumfreiem, d.h. altem, plus tritiumhaltigen, d.h. jüngerem Oberflächenwasser bestehen. Die Thermalwässer der Urach-Kirchheimer Anomalie scheinen in ihrer Gesamtheit ein Alter von > 100 Jahren zu haben, wobei aber episodisch kleinere Mengen jüngeren Wassers zufließen (Bolin, Rhode, 1973); (Drost, Moser, Neumaier, Rauert, 1974); (Ehhalt et al., 1963); (Nir, 1964); (Gupta et al., 1975).

5.4. Modell des Zirkulationssystems

Wegen der Zerrüttung der Speichersedimente, hervorgerufen durch die verschiedenen sich kreuzenden Störungssysteme und einer trogförmigen Vertiefung des Rotliegenden, ist im Bereich der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie offenbar eine besondere geologische Situation gegeben, die die Herausbildung eines Zirkulationssystems begünstigt hat (Abb. 33). Daß größere Mengen von zirkulierenden Wässern durch konvektiven Wärmetransport eine Wärmeanomalie zustandebringen können, darauf weisen Pačes (1974) sowie Sorey und Lewis (1976) hin. Kilty, Chapman und Mase (1979) stellten Berechnungen zum Wärmetransport in einem solchen System an. In der 'Schwäbischen Anomalie' beschränken sich die erhöhten Untergrundtemperaturen nur auf den Bereich der Sedimentbedeckung. In Abb. 34 sind verschiedene geothermische Gradienten dargestellt. Eine Kurve repräsentiert den Gradienten von 10.9 ^{o}C/100 m als den höchsten gemessenen Wert in der Anomalie.

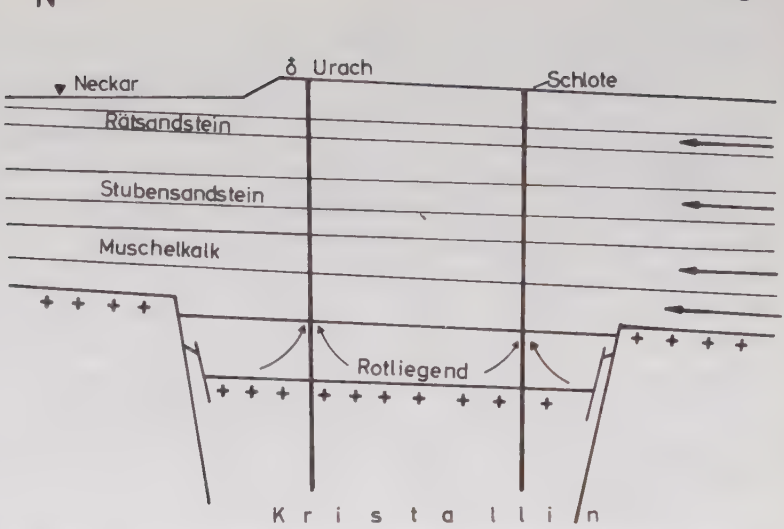


Abb. 33. Modell des Zirkulationssystems thermaler Wässer im Bereich der Urach-Kirchheimer Wärmeanomalie. Die Aquifere sind schematisch dargestellt. Die Pfeile deuten Wasserbewegungen an. Geologische Situation nach Schädel, 1978. Vereinfachte Darstellung.

Geht man von einer Temperatur an der Erdoberfläche von 10 °C aus, und interpoliert man bis zu einer Tiefe von 1604 m, der Oberkannte des Kristallin, wo eine Temperatur von 92.5 °C gemessen wurde, errechnet sich ein Gradient von 5 °C/100 m. Verfährt man in gleicher Weise bis zur Endteufe von 3334 m, mit einer Gesteinstemperatur von 142 °C, erhält man einen Gradienten von 4 °C/100 m. Zwischen dem Meßpunkt '92.5 °C' und dem Meßpunkt '142 °C' errechnet sich ein Gradient von 3 °C /100 m, ein Wert der dem durchschnittlichen Wärmefluß auf der Erde entspricht. Im Bereich zwischen ~300 und ~800 m Tiefe kann man eine deutliche Aufwölbung des Gradienten beobachten. Dies

ist gerade der Bereich,in welchem sich die verschiedenen Thermalaquifere befinden.

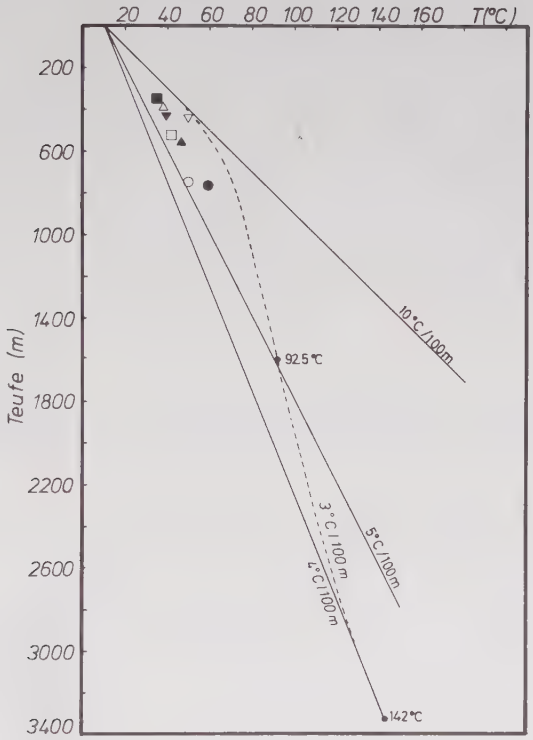


Abb. 34. Verschiedene geothermische Gradienten und deren Beziehung zu den Temperaturen der Thermalwässer. Gestrichelte Linie : Tatsächlicher Verlauf des geothermischen Gradienten in der Anomalie

Die Abstiegswege und Aufstiegswege für zufliessende, lokale Wässer können neben Klüften auch die Ränder der Vulkanschlote darstellen. Daneben kann Wasser auch von entfernteren Einzugsgebieten, etwa vom Rand des Schwarzwaldes einsickern. Die ellipsenförmig gestreckte Gestalt der Anomalie mag ihre Ursache im Trog des Rotliegenden haben, der im Raum Urach / Bad Boll besonders stark abgesenkt sein dürfte. Hier kann das Thermalwasser tief zirkulieren, erreicht eine Temperatur von ca. 80 °C, eventuell sogar ca. 90 °C - 100 °C. Zumischung von kühleren, etwas SiO_2 ärmeren Wässern setzen dann die Temperatur und die SiO_2-Konzentration herab.
In Abb. 35 ist die aus sämtlichen Einzelmessungen ermittelte mittlere 'Quarz-Temperaturen' aufgetragen. Diese Temperaturen, also auch die Konzentrationen von SiO_2, nehmen linear mit der Tiefe zu.

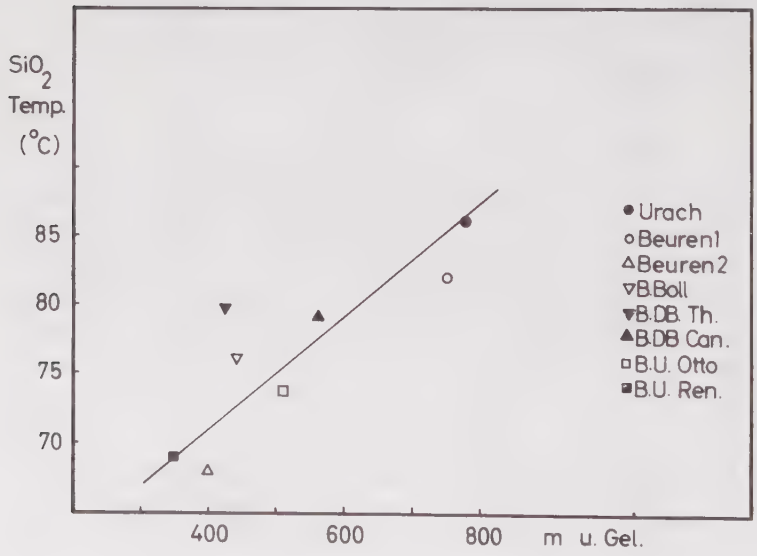


Abb. 35. Zunahme der Quarztemperatur mit der Tiefe

Nur die Wässer der Theresienquelle - Bad Ditzenbach und Ottotherme – Bad Überkingen weichen von diesem allgemeinen Verhalten etwas ab. Gemessen an der Tiefe hat z. B. die Theresienquelle zu hohe SiO_2-Konzentrationen, die eher den Werten der Wässer von Urach und Beuren 1 entsprechen. Tatsächlich ergeben sich auch bei den $\delta^{18}O$- und δD-Werten dieser beiden Thermalwässer ziemlich gute Übereinstimmungen. Es kann aber auch nach Williams (1978) die Ursache des erhöhten SiO_2-Gehaltes auf zusätzliche Lösung von Quarz im Aquifer zurückzuführen sein; erstaunlich ist aber dann, daß das zweite Stubensandsteinwasser (Bad Überkingen - Renatatherme), obwohl nur um 3 ^{o}C kälter, beträchtlich geringere SiO_2-Konzentrationen besitzt.

6.Zusammenfassung

Die Untersuchung der Thermalwässer aus der Wärmeanomalie der mittleren Schwäbischen Alb zeigt,daß diese Wässer eindeutig meteorischen Ursprungs sind und sich im großen und ganzen in ihrer Isotopenzusammensetzung nicht von den lokalen Oberflächenwässern unterscheiden.An den Thermalwässern ist keine größere Sauerstoffverschiebung nachzuweisen.Die Isotopendaten führen zu dem Ergebnis,daß es mehrere Aquifere mit etwas unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung gibt.Dabei kommt es vor, daß in einem Aquifer,dem Oberen Muschelkalk,Wässer mit verschiedenen $\delta^{18}O$ und δD-Werten auftreten.Bei Beuren 2, Bad Boll,Bad Ditzenbach-Canisiusquelle dürfte dies seine Ursache in einem höher gelegenem Einzugsgebiet haben,die übrigen Wässer kann man sich entstanden denken als eine Mischung einer tiefzirkulierenden,heißen Komponente und einer'leichten' kühleren Komponente,mit nachfolgender Mischung untereinander, während die Wässer der Gr. 2 (Bad Boll,Bad Ditzenbach-Canisiusquelle)sich offensichtlich mit den anderen Thermalwässern nicht durchmischen.Am Beispiel Bad Überkingen wurde dies sowohl für $\delta^{18}O$,δD als auch für Mg^{2+} gezeigt.Einige Wässer zeigen stärkere Abweichungen von der Craig-Kurve.
Verschiedene Modellvorstellungen führten zu dem Ergebnis,daß an der Mischung ca. 50-70% 'Frischwasser' beteiligt sein dürfte.Der Ausdruck 'Frischwasser' bezieht sich nur auf die Isotopenzusammensetzung,die die gleiche wie bei den Oberflächenwässern ist.Er sagt jedoch nichts über Alter und Zirkulationsdauer des Wassers aus.Die besten Resultate wurden mit dem'WSMM' erzielt.Zwei Isotopenmischmodelle lassen nur unzureichende und ungenaue Aussagen bezüglich einer Mischung zu. Tritiumanalysen deuten auf ein Alter der Wässer >100 Jahre hin.Im Fall Bad Überkingen-Ottotherme wurden jedoch etwas höhere Tritium-Konzentrationen gemessen und auch die Sauerstoff- und Wasserstoffisotope weisen auf episodische Beimischung von 'leichtem' Wasser hin.Periodische Variationen,die auf kurzzeitig zugeflossenes Oberflächenwasser hindeuten,sind nicht nachgewiesen worden.

Die unterschiedlichen lithologischen Bedingungen in den Aquiferen sind im Chemismus ihrer Thermalwässer zu erkennen.Dabei haben die Wässer aus einem Aquifer,welche die gleiche Isotopenzusammensetzung haben,auch eine recht ähnliche chemische Zusammensetzung.Die Temperaturen,die mit dem Na/K und dem NaKCa 'Thermometer' errechnet wurden,sind stark unterschiedlich und meist zu hoch.Die Ursache davon dürfte sein,daß nicht Mineralgleichgewichte die Konzentration dieser Ionen in der Lösung bestimmen,sondern daß die beteiligten Kationen durch Lösung von Karbonaten und Evaporiten entstanden sein werden.Na^+ ist dominant,in allen Wässern ähnlich stark konzentriert und stammt aus dem Muschelkalksalinar.Die Lösungen sind auch an $CaCO_3$ gesättigt,deshalb wächst $\sqrt{Ca}^{2+}/Na^+$ nur langsam und als Folge davon ist die errechnete Temperatur zu hoch.Das Verhältnis Na^+/K^+ trägt ebenfalls dazu bei,daß zu hohe Temperaturen abgeschätzt werden.Mit dem SiO_2 'Thermometer' hingegen werden Temperaturen bis zu 86 °C bestimmt.Das ist nur wenig niedriger als die physikalisch gemessene Temperatur am Übergang Sediment/Grundgebirge (92.5 °C).Die niedrigeren Temperaturen der anderen Aquifere kommen offensichtlich durch Beimischung SiO_2-ärmerer Wässer zustande.Mit dem Chalcedon 'Thermometer' wurden zu niedrige Temperaturen abgeschätzt.Temperaturen,die aus der Fraktionierung des Sauerstoffs zwischen gelöstem Sulfat und Wasser bestimmt wurden,entsprechen etwa den jeweiligen Reservoirtemperaturen.Unter den gegebenen Bedingungen im Aquifer läßt das etwa auf eine Austauschzeit von > 5000 Jahren schließen. Die untersuchten Sulfate (Gips und Anhydrit) sind in ihrer $\delta^{18}O$-Zusammensetzung ziemlich einheitlich und unterscheiden sich nur um wenige Promille.Stammt das gelöste Sulfat aus diesem Ausgangsmaterial,dann wurde es während der Einstellung des Isotopengleichgewichts nicht sehr verändert.

Das $\delta^{13}C$ des freien CO_2 der Thermalquelle Urach ist in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich dem mariner Karbonate und durch Lösung von Kalken entstanden.Das Isotop ^{13}C des CO_2 ist für die Reservoirtemperatur jedoch nicht vollständig im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Kalzit,während das ^{18}O des CO_2 aber ein Gleichgewicht mit dem Sauerstoff des Wassers erreicht.

Aus der O-Fraktionierung zwischen CO_2-H_2O kann man die Temperatur berechnen, bei der diese stattfand. Sie ist identisch mit der Reservoirtemperatur. Gase aus der Forschungsbohrung 3, Urach enthalten CO_2, CH_4, C_2H_6. Eine Probe ist im $\delta^{13}C$ besonders leicht. Hier können magmatische Beiträge nicht ausgeschlossen werden.

Die Karbonate aus der Forschungsbohrung und Karbonate der gleichen Stufe aus dem Anstehenden (Muschelkalk) haben ziemlich ähnliche ^{13}C und ^{18}O Gehalte. Verglichen mit der durchschnittlichen ^{18}O Zusammensetzung mariner Karbonate sind sie um 4 - 8 °/oo abgereichert. Die Abreicherung könnte durch meteorische Wässer verursacht worden sein und könnte eine Erklärung für die fehlende Sauerstoffverschiebung sein. Der Austausch hat vor dem Einsetzen des Thermalzirkulationssystems stattgefunden, da sowohl der anstehende Muschelkalk als auch das gleiche Gestein in größerer Tiefe davon betroffen sind.

Die geologische Situation, sich kreuzende Störungssysteme und eine trogförmige Absenkung des Rotliegenden, sind für das Zustandekommen des Zirkulationssystems verantwortlich. Diese langgestreckte Vertiefung ist auch eine mögliche Erklärung für die ellipsenförmige Gestalt der Wärmeanomalie. Diese wird durch zirkulierendes Wasser verursacht und ist auf den sedimentären Bereich zwischen 300 und 800 m u. Gel. beschränkt. In diesem Tiefenbereich wölbt sich die Kurve, die einem Gradienten von 4 °C/100 m entspricht bis auf 10 °C/100 m auf. $\delta^{18}O$ Bestimmungen des Kristallin im Untergrund lassen keine Hinweise auf entscheidenden Einfluß meteorischen Wassers erkennen. Eine Abreicherung von ^{18}O wurde mit zunehmender Tiefe festgestellt, dort hat offensichtlich Interaktion mit Wasser stattgefunden. Ein Zusammenhang mit dem heutigen Thermalsystem kommt aber nicht in Frage.

Tab. 19. Einzelanalysen, gemessen während des Zeitraums Somm.1977 bis April 1979

Thermalquelle Urach 760 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
16. 1.76	742	84	265	98		191	199		55	-10.6	
15. 3.76	760	84	295	102		189	196		55	-10.4	
8. 4.76	1020	83	300	103		178	161		55	- 9.7	-63.8
29. 4.76	946	83	295	102		180	169		55	- 9.7	-63.2
6. 7.76	667	81	235	94		194	207		55	-10.3	-65.3
4.10.76	983	107	360	128		191	194		55	-10.0	-65.1
30.10.76	612	66	275	94		184	193		55	- 9.5	-67.3
22.12.76	612	76	445	89		210	210		55	- 9.5	-63.8
28. 1.77	704	80	265	93		190	199		55	-10.5	-66.7
8. 2.77	612	81	280	95		196	219		55	-10.1	-67.3
14. 2.77	704	75	265	94		186	191		55	- 9.8	-67.3
22. 2.77	612	80	275	96		184	217		55	-10.7	-70.3
18. 3.77	760	87	285	103		191	198		55	-10.5	-68.3
14. 4.77	686	77	270	95		189	198		55	-10.1	-68.8

Thermalquelle Urach 760 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
2. 5.77	983	78	265	94		176	158		55	-10.3	-67.6
18. 5.77	630	77	545	96		185	209		55	-10.2	-67.6
13. 6.77	800	76	510	97		176	178		55	-10.2	-67.6
4. 7.77	775	77	260	93	41.7	184	182	97	55	-10.0	-68.5
15. 7.77	810	77	650	98	34.2	164	148	90	55	- 9.9	-68.2
1. 8.77	800	81	375	95	36.4	183	185	92	55	-10.1	-69.7
15. 8.77	871	75	690	95	36.4	170	167	92	55	-10.7	-67.3
1. 9.77	853	74	700	95	31.0	170	167	76	55	-10.0	-66.9
10. 9.77	825	73	690	94	32.1	170	169	87	55	-10.1	-64.9
20. 9.77	825	72	690	94	35.3	170	168	90	55	- 9.6	-68.1
30. 9.77	1025	72	705	95	32.1	162	147	87	55	-10.0	-68.5
10.10.77	850	72	700	94	28.9	169	165	83	55	- 9.7	-67.9
20.10.77	850	72	700	94	28.9	168	165	83	55	- 9.7	-67.3
30.10.77	725	61	695	92	28.9	165	164	83	55	- 9.5	-66.4
10.11.77	625	70	680	94	33.2	178	198	88	55	- 9.6	-66.3

Thermalquelle Urach 760 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
20.11.77	675	66	645	89	34.0	173	181	89	55	- 9.6	-66.4
10.12.77	875	79	770	98	31.0	172	186	86	55	-10.5	-67.1
20.12.77	875	78	850	99	31.0	170	171	86	55	-10.6	-66.8
30.12.77	925	78	840	99	31.0	168	165	86	55	-10.4	-67.4
4. 2.78	775	67	725	93	31.0	168	167	86	55	-10.7	-67.3
5. 5.78	725	67	715	93	29.9	170	175	85	55	-10.1	-67.4
1. 6.78	500	64	700	91	26.7	181	213	81	55	-10.2	-67.7
5. 7.78	725	66	705	92	26.7	170	174	81	55	-10.2	-68.4
1. 8.78	690	61	700	89		167	170		55	-10.0	-67.2
1. 9.78	870	73	710	93	31.0	168	164	86	55	- 9.8	-66.6
27.11.78	740	57	560	85	31.0	163	155	86	55	-10.2	-67.9
28.12.78	720	60	710	93	31.0	165	163	86	55	-10.0	-66.8
29. 1.79	720	64	700	93	31.0	168	170	86	55	-10.1	-64.9
4. 3.79	720	61	700	90	30.0	166	165	85	55	-10.2	-65.8

Thermalquelle Beuren II 381 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T°C (NaKCa)[1]	T°C (NaK)[2]	T°C (SiO_2)[3]	Quell-temp (°C)	$\delta^{18}O$	δD
13. 8.77	538	10	6.5	3.5	19.2	125	46	69	37.0	-11.2	-75.4
25. 8.77	686	8	6.5	2.5	19.2	113	24	69		-11.2	-76.9
1. 9.77	519	9	9.5	3.5	20.3	122	43	72		-11.6	-77.1
5. 9.77	475	8	6.5	3.0	17.1	121	40	65		-11.4	-75.2
13. 9.77	475	8	6.5	3.0	17.1	121	40	65		-11.3	-76.3
26. 9.77	575	7	7.0	3.0	20.3	113	27	72		-11.3	-76.9
5.10.77	500	7	6.5	3.0	24.6	117	34	77		-11.7	-78.5
15.10.77	650	7	6.5	3.0	25.7	110	21	79		-11.2	-76.2
25.10.77	450	8	5.0	3.0	24.6	124	43	77		-11.0	-75.6
4.11.77	550	7	7.5	3.1	20.3	111	27	72		-11.0	-77.4
14.11.77	625	8	7.5	3.0	20.3	112	26	72		-11.1	-75.3
29.11.77	475	9	5.0	3.0	19.3	126	45	69		-11.2	-71.5
13.12.77	600	8	7.5	3.3	14.9	118	37	61		-11.1	-76.2
23.12.77	475	8	7.0	3.2	14.9	122	43	61		-11.3	-76.4
3. 1.78	625	8	7.5	3.3	17.1	114	28	65		-11.0	-75.9

Thermalquelle Beuren II 381 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
31. 1.78	525	8	8.5	3.3	19.2	115	32	69		-12.0	-75.9
20. 2.78	500	8	7.5	3.1	18.1	116	35	67		-11.6	-75.9
6. 4.78	475	8	8.0	3.1	17.1	121	43	65		-11.6	-76.5
5. 5.78	475	9	7.5	3.1	16.5	126	48	64		-11.6	-75.9
5. 6.78	450	9	7.5	3.2	17.0	127	51	65		-11.4	-77.4
5. 7.78	450	9	7.5	3.2	17.0	127	51	65		-11.5	-76.8
10. 8.78	450	7	6.0	3.0	17.0	118	36	65		-11.4	-72.1
4. 9.78	400	7	8.0	3.0	17.5	119	43	66		-11.1	-74.3
4.10.78	450	7	8.0	3.5	17.0	116	36	65		-11.3	-74.4
6.11.78	400	6	8.0	3.0	17.0	113	35	65		-11.4	-74.4
8. 1.79	470	8	7.0	3.0	14.9	120	40	61		-11.5	-73.2
8. 2.79	470	7	7.0	3.4	14.9	113	31	61		-11.5	-75.9
7. 3.79	480	7	8.0	2.9	14.9	112	30	61		-11.4	-76.9

Thermalquelle Bad Boll 440 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T°C (NaKCa)[1]	T°C (NaK)[2]	T°C (SiO_2)[3]	Quell-temp (°C)	$\delta^{18}O$	δD
12. 8.77	1465	149	595	109	20.3	190	186	72	45.0	-11.4	-78.4
22. 8.77	1650	149	610	110	20.3	185	172	72	45.0	-11.3	-77.7
1. 9.77	1502	147	605	110	27.8	188	181	82	44.5	-11.4	-78.4
9. 9.77	1275	141	595	108	21.4	192	196	73	41.5	-10.6	-76.2
19. 9.77	1300	140	605	109	22.5	190	192	75	42.5	-10.7	-74.6
29. 9.77	1300	139	595	110	20.3	190	192	72	43.0	-10.7	-78.5
7.10.77	1275	140	595	109	20.3	192	195	72	40.0	-11.0	-77.9
21.10.77	1300	139	575	104	21.4	191	192	73	41.0	-10.7	-78.1
4.11.77	1375	145	615	112	28.9	190	190	83	40.0	-10.4	-78.3
18.11.77	1375	137	610	113	24.0	187	183	77	40.0	-10.6	-77.3
2.12.77	1375	141	620	113	24.0	181	187	77	43.0	-10.4	-77.5
16.12.77	1425	149	610	89	23.5	191	189	76	42.0	-10.2	-78.0
30.12.77	1375	137	650	111	24.6	187	183	78	43.0	-11.7	-77.4
13. 1.78	1375	137	640	111	25.6	187	183	79	42.5	-11.1	-77.7
10. 2.78	1425	129	645	111	24.6	182	172	78	42.0	-11.3	-77.9

Thermalquelle Bad Boll 440 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T°C (NaKCa)[1]	T°C (NaK)[2]	T°C (SiO_2)[3]	Quell-temp (°C)	$\delta^{18}O$	δD
7. 4.78	1325	145	645	112	24.6	191	195	78	42.5	-11.4	-78.0
3. 5.78	1400	132	645	112	22.6	184	178	75	42.5	-11.0	-77.9
2. 6.78	1350	153	615	111	22.5	194	199	75		-10.8	-78.1
29. 6.78	1375	153	615	110	22.5	194	197	75		-11.2	-79.4
14. 8.78	1370	116	620	107	25.0	178	165	78		-11.2	-78.5
13. 9.78	1400	128	630	105	24.0	182	174	77		-11.2	-78.9
26.10.78	1333	129	640	110	23.5	184	180	76		-11.2	-78.7
21.11.78	1300	108	610	97	23.5	176	163	76		-10.8	-84.3
28.12.78	1370	129	630	107	24.6	184	177	77	45.0	-11.1	-76.4
16. 1.79	1400	129	640	107	25.7	183	174	79	42.0	-11.2	-78.1
13. 2.79	1380	129	620	107	25.7	183	176	79	42.0	-11.4	-77.8

Thermalquelle Bad Überkingen - Otto-Therme 520 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	MG (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T^oC (NaKCa) [1]	T^oC (NaK) [2]	T^oC (SiO_2) [3]	Quell-temp (^oC)	$\varepsilon^{18}O$	εD
12. 8.77	946	59	450	65	20.3	158	134	72	41.2	-10.4	-74.0
22. 8.77	983	59	445	64	19.2	157	132	69	40.8	-10.2	-72.3
1. 9.77	946	59	455	65	19.2	159	134	69	41.2	-10.8	-72.9
12. 9.77	850	58	465	65	20.3	161	144	72	40.8	-10.1	-73.3
22. 9.77	975	56	455	67	21.0	155	128	72	40.8	-10.3	-73.2
3.10.77	850	58.9	460	66	19.3	162	144	69	40.8	-10.1	-73.1
12.10.77	775	56	455	66	20.3	162	149	72	40.7	-10.7	-71.7
21.10.77	775	57	455	64	20.3	163	151	72	40.9	-10.8	-73.3
31.10.77	900	57	455	66	20.3	137	136	72	40.8	-10.3	-75.3
11.11.77	875	58	475	68	21.0	160	140	72	40.8	-10.2	-72.7
21.11.77	875	56	450	67	24.6	159	138	77	40.6	-10.1	-73.7
1.12.77	875	57	460	68	26.6	159	140	80	40.5	-10.4	-71.9
13.12.77	900	55	465	67	24.6	157	133.8	77	40.7	-10.0	-74.6
23.12.77	950	59	500	60	25.6	158	135	79	40.6	-10.6	-73.5
2. 1.78	900	55	535	68	23.5	155	133	76	40.7	-10.3	-74.6

Thermalquelle Bad Überkingen - Otto-Therme 520 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T°C (NaKCa)[1]	T°C (NaK)[2]	T°C (SiO_2)[3]	Quell-temp (°C)	$\delta^{18}O$	δD
8. 2.78	925	58	515	67	24.6	158	136	77	40.7	-10.3	-71.6
5. 3.78	875	61	440	66	24.6	162	146	77	40.7	-10.2	-73.3
5. 4.78	900	61	475	67	25.6	161	142	79	40.6	-10.1	-70.8
2. 5.78	875	58	515	62	21.3	159	139	73	40.6	-10.8	-74.0
1. 6.78	850	61	460	68	20.3	164	148	71	40.7	-10.9	-73.5
4. 7.78	875	62	440	66	20.3	164	147	71	40.6	-10.9	-73.2
1. 8.78	800	55	470	55	20.3	160	144	71	40.6	-10.8	-76.2
1. 9.78	890	51	460	54	20.3	153	127	71	40.7	-10.9	-73.5
2.10.78	880	57	470	64	21.5	159	138	73	40.7	-10.9	-74.7
6.11.78	700	54	460	57	20.3	164	155	71	40.6	-10.8	-74.9
5. 1.79	870	51	500	54	21.3	154	129	73	40.6	-11.2	-70.9
2. 2.79	870	51	470	54	24.6	154	129	77	40.6	-10.9	-73.6
2. 3.79	890	52	470	55	24.6	155	129	77	40.8	-11.0	-72.3

Thermalquelle Bad Überkingen - Renata-Therme 350 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
12. 8.77	1187	13	22	16	19.2	109	20	69	35.2	-10.2	-63.8
22. 8.77	1205	19	21	16	19.2	123	38	69	35.1	-10.4	-64.6
1. 9.77	1168	15	22	15	18.2	114	26	60	35.0	-10.3	-66.1
12. 9.77	1350	7	22	15	19.0	145		69	35.1	- 9.6	-72.6
22. 9.77	1075	14	21	15	16.0	115	29	63	35.0	- 9.8	-68.4
3.10.77	1000	15	20	15	19.0	118	34	69	35.0	- 9.8	-66.5
12.10.77	1025	16	20	15	19.0	120	36	69	35.1	- 9.9	-67.6
21.10.77	1025	15	20	15	20.0	118	33	71	35.1	-10.3	-68.7
31.10.77	1025	16	20	15	19.0	120	36	69	35.0	-10.8	-64.9
11.11.77	1100	18	22	16	22.0	123	39	74	35.1	- 9.7	-72.7
21.11.77	1325	15	21	16	19.0	111	22	69	35.0	-10.3	-65.2
1.12.77	1100	14	21	16	22.0	113	26	74	35.0	- 9.9	-65.6
13.12.77	1100	14	22	16	20.0	112	25	71	35.0	- 9.6	-66.9
23.12.77	1050	16	22	16	20.0	120	36	71	34.8	-10.6	-66.5
2. 1.78	1125	14	25	16	19.0	113	27	69	34.9	-10.1	-66.0

Thermalquelle Bad Überkingen - Renata-Therme 350 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{o}C$ (NaKCa)[1]	$T^{o}C$ (NaK)[2]	$T^{o}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp (^{o}C)	$\delta^{18}O$	SD
8. 2.78	1125	16	25	15	19.0	117	32	69	34.8	-10.3	-63.4
3. 3.78	1075	16	22	16	19.0	118	33	69	34.8	-10.3	-66.4
3. 4.78	1075	15	21	14	21.0	115	29	73	34.8	-10.0	-66.6
2. 5.78	1050	16	21	15	19.0	119	35	69	34.8	-10.0	-66.3
1. 6.78	1000	19	21	15	19.0	128	49	69		-10.2	-65.0
4. 7.78	1050	16	18	14	19.0	120	35	69		-10.3	-67.0
1. 8.78	1050	15	24	14	19.0	116	32	69		-10.0	-67.5
1. 9.78	1140	15		16	19.0	113	28	69		-10.1	-68.4
2.10.78	1140	15	29	15	19.0	113	28	69		-10.5	-66.7
6.11.78	1120	16	20	18	19.0	118	32	69		-10.2	-69.5
5. 1.79	1150	17	25	16	19.0	118	33	68	35.7	-10.2	-64.5
2. 2.79	1140	17	20	16	18.0	120	33	68	35.6	-10.0	-63.6
2. 3.79	1140	15	19	15	19.0	117	29	69	35.4	-10.6	-60.8
2. 3.79	1140	15	20	16	19.0	120	33	69	34.5	-10.4	

Thermalquelle Bad Ditzenbach - Theresienquelle 427 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T°C (NaKCa)[1]	T°C (NaK)[2]	T°C (SiO_2)[3]	Quell-temp (°C)	$\delta^{18}O$	δD
3.11.77	975	19	30	20	25.7	127	49	79	38.2	- 9.9	-67.1
13.11.77	975	19	26	25	32.1	132	49	87	38.2	- 9.6	-63.9
23.11.77	950	20	30	20	29.9	130	54	84	28.2	- 9.8	-65.9
3.12.77	950	20	30	20	27.8	128	53	83	38.0	- 9.3	-64.0
13.12.77	975	20	35	20	27.8	128	53	82	38.0	- 9.3	-64.0
23.12.77	1075	19	37	20	26.7	122	43	80	38.0	-10.3	-66.2
3. 1.78	1000	19	31	19	25.6	125	47	79	38.0	-10.1	-66.7
3. 2.78	1025	16	34	20	26.7	118	37	80	38.0	-10.3	-66.2
1. 3.78	1058	17	30	19	25.6	119	38	79	38.0	-10.3	-66.9
1. 4.78	875	16	31	20	25.6	122	46	79	38.0	-10.5	-66.2
5. 5.78	1025	17	31	20	26.7	121	40	80	38.0	-10.1	-65.8
3. 6.78	1075	18	30	19	22.5	121	40	74		-10.6	-67.0
3. 7.78	1050	20	30	19	22.5	126	47	74		-10.3	-66.7
1. 8.78	1040	17	29	19	25.0	121	39	78		-10.0	-66.7
1. 9.78	1040	17	29	19	25.0	121	39	78		-10.4	-70.0

Thermalquelle Bad Ditzenbach - Theresienquelle 427 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	T°C (NaKCa)[1]	T°C (NaK)[2]	T°C (SiO_2)[3]	Quell-temp (°C)	$\delta^{18}O$	δD
2.10.78	1000	17	29	20	26.0	122	41	80		-10.2	-68.5
2.11.78	1080	17	30	19	26.0	119	37	80	37.0	-10.2	-68.6
2.12.78	1040	17	30	19	26.7	119	38	80	37.0	-10.1	-68.6
2. 1.79	1000	17	32	19	26.7	120	40	80	37.0	-10.3	-66.3
3. 2.79	1020	17	25	18	25.7	122	40	79	37.0	-10.1	-60.3
2. 3.79	1020	17	30	19	25.7	120	40	79	37.0	-10.2	-64.5

Thermalquelle Bad Ditzenbach - Canisius-Quelle 560 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{o}C$ (NaKCa)[1]	$T^{o}C$ (NaK)[2]	$T^{o}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp (^{o}C)	$\varepsilon^{18}O$	εD
3.11.77	1375	113	615	118	28.9	177	162	83	46.0	-10.0	-78.2
13.11.77	1400	115	710	122	28.9	176	163	83	46.0	-10.3	-76.2
23.11.77	1400	114	695	119	28.9	175	161	83	46.0	-10.5	-77.9
3.12.77	1400	123	670	121	25.7	179	169	79	46.0	-10.3	-77.3
13.12.77	1375	117	675	120	22.5	177	165	74	46.0	-10.4	-76.2
23.12.77	1450	116	745	119	25.6	174	162	79	46.0	-10.8	-77.2
3. 1.78	1450	119	725	118	28.8	176	162	83	46.0	-11.1	-78.3
3. 2.78	1375	118	725	119	25.6	177	167	79	46.0	-11.3	-78.3
1. 3.78	1200	116	725	120	26.7	181	180	80	46.0	-11.0	-77.5
1. 4.78	1425	115	705	113	23.5	175	160	76	46.0	-11.0	-77.8
5. 5.78	1425	118	730	119	24.6	176	163	77	46.0	-11.0	-77.3
3. 6.78	1475	122	655	109	23.5	177	162	76	46.0	-11.0	-78.0
3. 7.78	1400	123	695	118	21.4	179	169	73	46.0	-11.4	-78.0
1. 8.78	1330	107	660	107	26.0	174	160	80	46.1	-10.9	-78.4
1. 9.78	1330	107	680	115	25.5	174	160	79	46.0	-11.3	-78.3

Thermalquelle Bad Ditzenbach - Canisiusquelle 560 m

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
2.10.78	1370	112	720	109	26.0	175	161	80	46.0	-11.3	-77.5
2.11.78	1380	111	700	110	25.5	174	160	79	46.0	-10.8	-78.9
2.12.78	1330	111	700	110	25.7	174	164	79	46.0	-11.0	-76.0
2. 1.79	1300	107	710	115	25.7	174	161	79	46.0	-11.0	-76.4
3. 2.79	1300	106	715	110	25.7	174	161	79	46.0	-11.3	-76.1
2. 3.79	1320	106	720	116	25.7	173	160	79	46.0	-11.3	-75.3

Diegelequelle

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
15. 8.77										-10.4	-69.9
1. 9.77										-10.2	-65.9
10. 9.77										-10.5	-67.3
20. 9.77										-10.7	-68.6
30. 9.77										-10.3	-68.1
10.10.77										-10.1	-66.0
20.10.77										- 9.2	-67.3
10.11.77					7.5					- 9.9	-68.9
20.11.77					8.0					-10.7	-67.5
13.12.77					8.0					- 9.6	-68.8
10.12.77					8.0					-10.9	-68.8
20.12.77					7.5					-11.0	-72.6
30.12.77					7.5					-10.9	-69.6
4. 2.78					7.0					-10.8	-70.5
5. 5.78					5.3					-10.8	-72.5

Diegelequelle

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
1. 6.78	17.8	2.5	110	4.2	7.5					-10.4	-70.7
5. 7.78	15.3	1.7	108	4.2	5.3					-10.6	-70.6
1. 8.78	16.0	1.7	58	2.5	8.0					-10.5	-69.0
1. 9.78	16.0	1.5	82	4.0	7.8					-10.5	-69.0
27.11.78	16.0	1.7	82	4.0	7.8					-10.7	-71.0
18.12.78										-10.6	-68.4
29. 1.79										-10.6	-67.9
3. 3.79										-10.5	-65.7

Thermalquelle Uracher Wasserfall

1. 8.77										-10.2	-68.5
1. 9.77										-10.4	-68.7
29. 9.77										-10.8	-68.0
13.12.77										-10.4	-68.0

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
	Erms, Urach										
1. 8.77										- 9.6	-68.5
1. 9.77										-10.3	-67.8
13.12.77										-10.0	-70.6
5. 5.78	8.9	0.8		3.5	6.4					-10.7	-70.4
13. 7.78	10.8	1.7	109	3.3	5.3					-10.7	-69.0
13. 3.79										-11.2	-67.9
	Bad Überkingen, Fils										
13.12.77									8.3	-11.2	-70.0
5. 5.78	19.6	0.8	18.5	5.5	4.2				13.0	-11.3	-71.6
13. 7.78	14.4	1.7		4.7	4.3					-11.0	
2.10.78										-10.8	
27.11.78										-10.8	-64.1
12. 3.79											

Datum	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SiO_2 (mg/l)	$T^{\circ}C$ (NaKCa)[1]	$T^{\circ}C$ (NaK)[2]	$T^{\circ}C$ (SiO_2)[3]	Quell-temp ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$	δD
Bad Boll, Bach											
13.12.77										- 9.8	-61.2
5. 5.78					7.5					-11.0	-70.7
13. 7.78					7.5					-10.5	-71.9
27.11.78					5.0					-10.5	-69.6
12. 3.79										-10.9	-66.9
Bad Ditzenbach, Bach											
13.12.77										-10.0	-69.2
5. 5.78	3.5	0.8		4.5	4.2					-11.0	-70.7
13. 7.78	4.2	0.8	96	3.5	5.3					-10.5	-71.9
27.11.78	6.0	1.5	84	3.5	4.2					-10.5	-69.6
12. 3.79										-11.3	-69.5

(1) T_{NaKCa} ($^{\circ}C$) nach Fournier & Truesdell (1973, 1974, 1976)

(2) $T_{Na/K}$ ($^{\circ}C$) nach Truesdell (1976)

(3) T_{SiO_2} ad. ($^{\circ}C$) nach Truesdell (1976)

7. Literatur

ALLARD, P., LEGUERN, F., SABROUX, J.C. (1977) : Thermodynamic and isotopic studies in eruptive gases; Geothermics. 5, 37 - 40.

AKIN, G.W., LAGERWERFF, J.V. (1965) : Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air; II. Enhanced solubility of $CaCO_3$ in the presence of Mg^{2+} and SO_4^{2-}; Geochim. et Cosmochim. Acta 29, 353.

ALEXANDER, G.B., HESTON, W.M., ILER, R.K. (1954) : The solubility of amorphous silica in water; Jour. Phys. Chem. 58, 453 - 455.

ARNASON, B. (1977) : Hydrothermal systems in Iceland traced by Deuterium; Geothermics. 5, 125 - 151.

ARNÓRSSON, S. (1970b) : Underground temperatures in hydrothermal areas in Iceland as deduced from the silica content of the thermal water; Geothermics., Spec.-Issue 2, 2, 536 - 541.

ARNÓRSSON, S. (1975) : Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland; Am. Jour. Sci. 275, 763 - 784.

ARNÓRSSON, S., KONONOV, V.I., POLYAK, B.G. (1974) : The geochemical features of Iceland hydrotherms; Geochem. Internation. 11, 6, 1224 - 1240.

ARNÓRSSON, S., GRÖNVOLD, K., SIGURSSON, S. (1978) : Aquifer chemistry of four high temperature geothermal systems in Iceland; Geochim. et Cosmochim. Acta 42, 523 - 536.

BAERTSCHI, P. (1976) : Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water; Earth, Planet. Sci. Letts. 31, 341 - 344.

BALDI, P., FERRARA, G.C. (1974) : Hydrothermal features of the northern Latium (Central Italy), with particular reference to the Stigliano Thermal Springs; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 3 - 11.

BALDI, P., FERRARA, G.C., PANICHI, C. (1976) : Geothermal research in Western Campania (Southern Italy); chemical and isotopic studies of thermal fluids in the Campi Flegrei; U.N. Sympos. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, Calif., 1975, Wash. 1976, 687 - 697.

BARRET, J.K., PEARL, R.H. (1976) : Utilization of geothermometer and isotope models in the Buena Vista Thermal Area; Abstr. Am. Meetings U.S.G.S.

BARNES, I. (1964) : Field measurements of alkalinity and pH; Geol. Survey Water Supply Paper 1535 H.

BARNES, I. (1970) : Metamorphic waters from the Pacific Tectonic Belt of the West Coast of the United States; Science 168, 973 - 975.

BARNES, I., HEM, J.D. (1973) : Chemistry of subsurface waters in Donath, F.A., ed. Annual Review of Earth and Planet. Sci. 1, Palo Alto, Annual Reviews Inc,,157 - 182.

BEGEMANN, F. (1963) : The tritium content of hot springs in some geothermal areas in Tongiorgi, E., ed. nuclear geology on geothermal areas, Spoleto 1963, Pisa Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 55 - 70.

BEGEMANN, F., LIBBY, W.F. (1957) : Continental water balance, ground water inventory and storage times, surface ocean mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray and bomb tritium; Geochim. et Cosmochim. Acta 12, 277 - 296.

BESKROVNYY, N.S., BESKROVNYJ, H.S., KUDRYAVTSEVA, E.I., LOBKOV, V.A. (1975) : Carbon istopic composition of the natural gases of Kamchatka; Geochem. Internation. 12, 6, 29 - 36.

BLATTNER, P. (1973) : Oxygen from liquids for isotopic analysis and a new determination of $\alpha CO_2 - H_2O$ at 25 °C; Geochim. et Cosmochim. Acta 37, 2691 - 2693.

BLATTNER, P., HULSTON, J.R. (1978) : Proportional variations of geochemical $\delta^{18}O$ scales - an interlaboratory comparison; Geochim. et Cosmochim. Acta 42, 59 - 62.

BOLIN, B., RODHE, H. (1973) : A note on the concepts of age distribution and transit time in natural reservoirs; Tellus 25, 58 - 62.

BOSCH, B., DESCHAMPS, J., LELEU, M., LOPOUKHINE, M., MARCE, A., VILBERT, C. (1974) : The geothermal zone of Lake Assal (F.T.A.I.), geochemical and experimental studies; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 129 - 139.

BOTTINGA, Y. (1968) : Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water; Jour. Phys. Chem. 72, 800 - 808.

BOTTINGA, Y. (1969) : Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor; Geochim. et Cosmochim. Acta 33, 49 - 64.

BOTTINGA, Y., CRAIG, H. (1969) : Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water and the isotopic composition of marine atmospheric CO_2; Earth Planet. Sci. Letts. 5, 5, 285 - 295.

BÖDVARSSON, G. (1960) : Exploration and exploitation of natural heat in Iceland; Bull. Volcanol., ser. 2, 23, 241 - 250.

BROWN, E., SKOUGSTAD, M.W., FISHMANN, M.J. (1970) : Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases; Techniques of Water-Resources Investigations of the U.S.G.S. 5, A 1.

BUACHIDZE, G.I., BUACHIDZE, I.M. (1974) : Formation conditions of different types of ground waters in mountain-folding areas studied by isotopic composition of oxygen and carbon; Proc. Int. Sympos. water-rock interaction, Praha 1974, 317 - 322.

CAILLEAUX, P., FOUILLAC, C., MICHARD, G., OUZOUNIAN, G. (1976) : Géochimie - Étude géochimique des sources thermales de Chaudes Aigues (Cantal) Conséquences géothermiques; C.R. Acad Sci., Paris 282, Série D, 1237.

CARLÉ, W. (1955) : Bau und Entwicklung der Südwestdeutschen Großscholle; Beih. Geol. Jb. 16, Hann.

CARLÉ, W. (1958 (1958b)) : Kohlensäure, Erdwärme und Herdlage im Uracher Vulkangebiet und seiner weiteren Umgebung; Zt. dt. Geol. Gesellsch., 110, 71 - 101.

CARLÉ, W. (1971) : Das Süßwasser-Mineralwasser-System im Muschelkalk des Mittleren Neckarlandes; Heilbad und Kurort, Zeitschr. für das gesamte Bäderwesen, 12, 71, 352 - 358.

CARLÉ, W. (1974) : Die Wärmeanomalie der mittleren Schwäbischen Alb, Baden Württemberg; in Approaches to Taphrogenesis, Illies + Fuchs ed., Stuttgart, Schweizerbart, 207 - 212.

CARLÉ, W. (1974) : Geologie und Hydrogeologie der Mineral- und Thermalwässer in Boll, Ldkrs. Göppingen; Jh. Geol.Landesamt Bad.Wttbg. 16 ,Freiburg.

CARLÉ, W. (1975) : Die Mineral-und Thermalwässer von Mitteleuropa : Geologie, Chemismus,Genese; Bü. d. Zeitsch. Naturwiss. Rdsch. ,Wissensch. Verlagsges. Stgt.

CARLÉ, W., GROSCHOPF, P. (1972) : Geologie und Hydrogeologie der Säuerlinge,Mineralwässer von Ditzenbach,Ldkrs Göpp. Baden-Württemberg; Oberrhein. Geol. Abh., 21 , 1-42.

CHRISTOPHER, H., ARMSTEAD, H. (1978) : Geothermal Energy; E.& F.N.Spon Ltd. London,a Halsted Press Book.

CLAYTON, R.N. (1961a) : Oxygen isotope fractionation between $^{18}O/\ ^{16}O$ ratios in calcium carbonate and water; Jour. Chem. Phys. 34, 724-726.

CLAYTON, R.N.,DEGENS, E.T. (1959) : Use of carbon isotope analysis for differentiating fresh-water and marine sediments; Bull. Am. Assoc. Petr.Geol., 43, 890-897.

CLAYTON, R.N., MAYEDA, T.K. (1963) : The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotope analysis; Geochim. et Cosmochim.Acta 27, 1, 43-52.

CLAYTON, R.N., FRIEDMAN, I., GRAF, D.L., MAYEDA, T.K.,MEENTS, W.F., SHIMP, N.F. (1966) : The origin of saline formation waters, 1. Isotopic composition; Jour.Geophys.Res. 71, 16, 3869-3882.

CLAYTON, R.N.,MUFFLER, L.J.P., WHITE, D.E. (1968) : Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Ranch no. 1 well,Salton Sea Geothermal Field,Calif.; Am. Jour. Sci. 266, 968-979.

CLAYTON, R.N.,STEINER, A. (1975) : Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand; Geochim. et Cosmochim. Acta 39, 1179-1186.

COLEMAN, D.D. (1975) : Isotopic analysis as a tool for determining the origin of methane in ground-water; Abstr. W. Programs, Ann. Meetings U.S.G.S. Salt Lake City,Utah, 1032-1033.

COPLEN, T.B., CLAYTON, R.N. (1973) : Hydrogen isotopic composition of NBS and IAEA stable isotope water reference samples; Geochim. et Cosmochim. Acta 37, 10, 2347 - 2349.

COLOMBO, U., GAZZARINI, F., GONFIANTINI, R., SIRONI, G., TONGIORGI, E. (1966) : Measurements of ^{13}C / ^{12}C isotope ratios of Italian natural gases and their chemical interpretation; in Advances in organic chemistry, Proc. Int. Meeting Rueil-Malmaison, 279 - 292.

CORTECCI, G. (1973) : Oxygen - 18 and carbon - 13 contents of the sulfates and the carbonates associated in some oxidizing geothermal environments; Geothermics. 2, 2., 51-56

CORTECCI, G. (1974) : Oxygen isotopic ratios of sulfate ions-water pairs as a possible geothermometer; Geothermics 3, 2, 60 - 64.

CORTECCI, G., NOTO, P., PANICHI, C. (1978) : Environmental isotopic study of the Campi Flegrei (Naples, Italy) geothermal field; Jour. Hydrol. 36, 143 - 159.

CRAIG, H. (1953) : The geochemistry of the stable carbon isotopes; Geochim. et Cosmochim. Acta 3, 53 - 92.

CRAIG, H. (1957) : Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide; Geochim. et Cosmochim. Acta 12, 133 - 140.

CRAIG, H. (1961a) : Isotopic variations in meteoric waters; Science 133, 1702 - 1703.

CRAIG, H. (1961b) : Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen - 18 in natural waters; Science 133, 1833 - 1834.

CRAIG, H. (1963) : The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas; in Tongiorgi, E., ed., Nuclear geology on geothermal areas, Spoleto, 1963 : Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 17 - 54.

CRAIG, H., GORDON, L.I., HORIBE, Y. (1963) : Isotopic exchange effects in the evaporation of water; I. Low temperature experimental results; Jour. Geophys. Res. 68, 17, 5079 - 5087.

D'AMORE, F. (1978) : Study of the applicability of geochemistry of gases in geothermal prospection; Paper sponsored by C.E.E.C., 441-453, contract no. 112-76 EGI, G/B 35.

D'AMORE, F.,CFLATI, P., FERRARA, G.C.,PANICHI, C. (1977) : Secondary changes in the chemical and isotopic composition of the geothermal fluids in Larderello Field; Geothermics 5, 153-163.

DANSGAARD, W. (1953) : The abundance of ^{18}O in atmospheric water and water vapor; Tellus 5, 461-469.

DANSGAARD, W. (1954) : The ^{18}O abundance in fresh water; Geochim. et Cosmochim. Acta 6, 241-260.

DANSGAARD, W. (1961) : The isotopic composition of natural waters with special reference to the Greenland Ice Cap; Medd. Grønland 165, 1-120.

DANSGAARD, W. (1964) : Stable isotopes in precipitation; Tellus 16,Stockholm, 436-468.

DEINES, P., LANGMUIR, D.,HARMON, R.S. (1974) : Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground-waters;Geochim. et Cosmochim. Acta 38, 1147-1164.

DEGENS, E.T. (1965) : Geochemistry of Sediments; Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs,New Jersey.

DEUSER, W.G., DEGENS, E.T. (1967) : Carbon isotope fractionation in the system CO_2(gas) - CO_2(aqueous) - HCO_3^- (aqueous); Nature 215, 1033.

DINCER, T., PAYNE, B.R. (1971) : An environmental isotope study of the southwestern Karst region of Turkey; Jour. Hydrol. 14, 233-258.

DOWGIALLO, J. (1974) : Problems of the origin of Cl - HCO_3- Na mineral waters of the Polish Flysch Carpathians; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction,Praha, 12-22.

DOWGIALLO, J. (1975) : The sudetic thermal waters and their origin in the light of isotopic and geochemical investigations; Inst.Geol.,Stud. Teh. Econ., (Roman.)(Lucr. Simp. Ape Miner. Term.; Eforie 1974.

DROST, W., MOSER, H., NEUMAIER, F., RAUERT, W. (1974) : Isotopenmethoden in der Grunwasserkunde; Informationsheft des Büro Eurisotop 61.

EICHLER, R. (1964) : Deuterium Isotopenchemie des Grund- und Oberflächenwassers; Geol. Rdsch. 55, 144 - 159.

EHHALT, D., ISRAEL, G., ROETHER, W., STICH, W. (1963) : Tritium and deuterium content of atmospheric oxygen; Jour. Geophys. Res. 68, 13, 3747.

EHHALT, K., KNOTT, K., NAGEL, J.F., VOGEL, J.C. (1963) : Deuterium and oxygen 18 in rain water; Jour. Geophys. Res. 68, 13, 3775 - 3780.

ELLIS, A.J. (1957) : Chemical equilibrium in magmatic gases; Am. Jour. Sci. 255, 416 - 431.

ELLIS, A.J. (1959) : The solubility of calcite in carbon dioxide solutions; Am. Jour. Sci. 257, 354 - 365.

ELLIS, A.J. (1967) : The chemistry of some explored geothermal systems; in Geochemistry of hydrothermal ore deposits (ed. H.L. Barnes), Holt, Rinehart & Winston, 465 - 514.

ELLIS, A.J. (1970) : Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems; Geothermics 2, 516 - 528.

ELLIS, A.J. (1973) : Chemical processes in hydrothermal systems; a review in Sympos. Hydrogeochem., Biogeochem., Proc., Tokyo, 1970 (Washington Clarke), 1 -26.

ELLIS, A.J. (1975) : Geochemistry in the utilization of geothermal waters; in Int. Union Geol. Geophys. Gen. Assem. 16, Grenoble, 1975 (Paris, Impr. Schiffer) (Resumé), 268.

ELLIS, A.J. (1976) : Some geochemical problems in the utilization of geothermal waters; Pub. no. 119 of the Int. Assoc. of Hydrological Scis., Proc. of the Grenoble Sympos. 1975, 100 - 108.

ELLIS, A.J., GOLDING, R.M. (1963) : The solubility of carbon dioxide above 100 ^{o}C in water and in sodium chloride solutions; Am. Jour. Sci. 261, 47 - 60.

ELLIS, A.J., MAHON, W.A.J. (1964) : Natural hydrothermal systems and experimental hot water-rock interactions; Geochim. et Cosmochim. Acta II 28, 1323 - 1357.

ELLIS, A.J., MAHON, W.A.J. (1967) : Natural hydrothermal systems and experimental hot water-rock interactions (part 2); Geochim. et Cosmochim. Acta 31, 579 - 538.

ELLIS, A.J., MAHON, W.A.J. (1977) : Chemistry and geothermal systems; Energy Science and Engineering : Resources, Technology, Management- An Intern. Series., ed. J.Denton

EMRICH, K., EHHALT, D., VOGEL, J.C. (1970) : Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate; Earth.Planet. Sci. Letts. 8, 363-371.

von ENGELHARDT, W. (1973) : Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen; E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchh., Stuttgart.

EPSTEIN, S., MAYEDA, T. (1953): Variation of ^{18}O content of waters from natural sources; Geochim.et Cosmochim.Acta 4, 213-224.

EPSTEIN, S. (1959) : The variations of $^{18}O/^{16}O$ ratio in nature and some geologic implications; in Res. in Geochem., ed. P.H.Abelson,N.Y. : J.Wiley & Sons, 217-240.

ESLINGER,E., SAVIN, S. (1973) : Mineralogy and oxygen isotopic geochemistry of hydrothermal altered rocks; Am. Jour. Sci. 273, 240-267.

FORESTER, R.W., TAYLOR, H.P.Jr. (1976) : ^{18}O-depleted igneous rocks from the tertiary complex of the Isle of Mull,Scotland; Earth Planet. Sci. Letts. 32 , 1, 11-17.

FOUILLAC, C., MICHARD,G. (1977) : Sodium potassium calcium relationships in hot springs of Massif Central;Proc. 2nd Int. Sympos. on water-rock interaction, Strassbourg 1977.

FOURNIER, R.O. (1977) : Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems; Geothermics 5 , 41-50.

FOURNIER, R.O. (1977) : Prediction of aquifer temperatures, salinities and underground boiling and mixing processes in geothermal systems; Proc. 2nd Int.Symp. on water-rock interaction,Strassbourg 1977,Section III high temperature water-rock interaction, 117-126

FOURNIER, R.O. (1979) : Geochemical and hydrologic considerations and the use of enthalpy-chloride diagrams in the prediction of underground conditions in hot-spring systems; Jour. Volcanol. Geoth. Res. 5, 1 - 16.

FOURNIER, R.O., ROWE, J.J. (1962) : The solubility of cristobalite along the three-phase curve, gas plus liquid plus cristobalite; Am. Mineralogist 47, 897 - 902.

FOURNIER, R.O., ROWE, J.J. (1966) : Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet steam wells; Am. Jour. Sci. 264, 685 - 697.

FOURNIER, R.O., TRUESDELL, A.H. (1970) : Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA; Proc. U.N. Sympos. on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa, 1970, Vol 2, Part 1, Geothermics Spec.-Issue 2, 529.

FOURNIER, R.O., TRUESDELL, A.H. (1973) : An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters; Geochim. et Cosmochim. Acta 37, 1255 - 1275.

FOURNIER, R.O., TRUESDELL, A.H. (1974) : Geochemical indicators of subsurface temperature - part 2, estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water; Jour. Res. U.S.G.S. 2, 3, May - June 1974, 263 - 270.

FOURNIER, R.O., WHITE, D.E., TRUESDELL, A.H. (1974) : Geochemical indicators of subsurface temperature, part 1, basic assumptions; Jour. Res. U.S.G.S. 2, 3, 259 - 262.

FRIEDMANN, I. (1953) : Deuterium content of natural waters and other substances; Geochim. et Cosmochim. Acta 4, 89 - 103.

FRIEDMANN, I., REDFIELD, A.C., SCHOEN, B., HARRIS, J. (1963) : The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle; Jour. Geophys. Res. 68, 13, 3781.

FRIEDMANN, I. , O'NEIl, J. (1977) : Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest; U.S.G.S. prof. paper 440-KK.

FRICKE, K., MICHEL, G. (1974) : Mineral- und Thermalwässer der Bundesrepublik Deutschland; Der Mineralbrunnen, Heft 3/1974, 24. Jahrg., Bad Godesberg 1974, 70 - 89.

GALIMOV, E.M. (1968) : Die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs in den Gasen der Erdkruste; Zeitschr. f. Angew. Geologie 15, Heft 2, 63 - 70 (1969).

GARRELS, R.M., THOMPSON, M.E., SIEVER, R. (1961) : Control of carbonate solubility by carbonate complexes; Am. Jour. Sci. 259, 24 - 25.

GARLICK, G.D. (1969) : The stable isotopes of oxygen; in Handbook of Geochem. II-1, ed. K.H. Wedepohl, Springer-Verlag.

GAT, J.R., CARMI, I. (1970) : Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area; Jour. Geophys. Res. 75, 3032 - 3048.

GEYER, O.F., GWINNER, M.P. (1968) : Einführung in die Geologie von Baden Württemberg; E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchh., Stgt.

GIGGENBACH, W.F. (1971) : Isotopic composition of waters of the Broadlands Geothermal Field; N.Z. Jour. Sci. 14, 4, 959 - 970.

GONFIANTINI, R. (1977) : Consultants meeting on stable isotope standards and intercalibration in hydrology and in geochemistry; I.A.E.A. Vienna 8.-10. Sept. 1976, Final Report March 1977, 77 - 3977.

GONFIANTINI, R. (1978) : Standards for stable isotope measurements in natural compounds; Nature 271, no. 5645, 534 - 536.

GONFIANTINI, R., TOGLIATTI, V., TONGIORGI, E. (1963) : Some possible applications of isotopic analysis of water to hydrologic problems; in Science et technique pour les régions peu développées. Rapport receuillis et publié par le conseil National de Recherches d'Italie à l'occasion de la Conference des Nations Unies sur l'Application de la Science et de la Technique dans l'intérêt des Régions peu Développées Genève 1963, Roma CNR 1963.

GUNTER, B.D. (1978) : C_1 - C_4 hydrocarbons in hydrothermal gases; Geochim. et Cosmochim. Acta 41, 1, 137 - 139.

GUNTER, B.D., MUSGRAVE, B.C. (1966) : Gas chromatic measurements of hydrothermal emanations at Yellowstone National Park, Geochim. et Cosmochim. Acta 30, 1175 - 1189.

GUNTER, B.D., MUSGRAVE, B.C. (1971) : New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases; Geochim. et Cosmochim. Acta 35, 113 - 118.

GUPTA, M.L., SAXENA, V.K., SUKHIJA, B.S. (1975) : An analysis of the hot spring activity of the Manikaran Area, Himachal Pradesh, India, by geochemical studies and tritium concentration of spring waters; Proc. U.N. Sympos. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, Calif.

GUTSALO, L.K., VETSHTEIN, V.E. (1974) : Isotopes of hydrogen and oxygen as criteria of the origin of natural waters; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 323 - 330.

HAYASHI, M., YAMASAKI, T. (1974) : Hydrothermal alteration of pyroxene andesites in the Otake Geothermal Area, Japan; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 158 - 169.

HITCHON, B., FRIEDMANN, I. (1969) : Geochemistry and origin of formation waters in the Western Canada Sedimentary Basin; I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen; Geochim. et Cosmochim. Acta 33, 1321 - 1349.

HITCHON, B., KROUSE, H.R. (1972) : Hydrogeochemistry of the surface waters of the MacKenzie River drainage basin, Canada; III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur; Geochim. et Cosmochim. Acta 36, 1337 - 1357.

HOFFERS, B. (1978) : Modellrechnungen zur Uracher Wärmeanomalie; Oberrhein. Geol. Abhandl. 27, 33 - 39.

HOLSER, W.T., KAPLAN, J.R. (1966) : Isotope geochemistry of sedimentary sulfates; Chem. Geol. 1, 93 - 135.

HULSTON, J.R., McCABE, W.J. (1962) : Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand; part 2 : carbon isotopic ratios; Geochim. et Cosmochim. Acta 26, 399 - 410. Part 1 : carbon dioxide and residual gas analysis, 383 - 397.

HUNT, J.M. (1966) : The significance of carbon isotope variations in marine sediments; Adv. Org. Geochem. 32, 27 - 35.

ILLIES, H. (1978) : Neotektonik, geothermale Anomalie und Seismizität im Vorfeld der Alpen; Oberrhein. Geol. Abhandl. 27, 11 - 31.

JAMES, R. (1968) : Wairakei and Lardarello : geothermal power systems compared; N.Z. Jour. Sci. and Techn. 11, 706 - 719.

JEFFREY, P.M., COMPSTON, W., GREENHALGH, D., de LAETER, J. (1955) : On the carbon - 13 abundance of limestones and coals; Geochim. et Cosmochim. Acta 7, 255 - 286.

KAMIYA, H., SHIMOKATA, K. (1974) : The role of salts in the dissolution of powdered quartz; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 426.

KEENAN, J.H., KEYES, F.G. (1936) : Thermodynamic properties of steam; New York, J. Wiley, 89 pages.

KEENAN, J.H., KEYES, F.G., MOORE, J.G. (1969) : Steam tables, thermodynamic properties of water, including vapour, liquid and solid phases; New York, J. Wiley, 162 pages.

KITAHARA, S. (1960a) : Polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica; Rev. Phys. Chem., Japan, 43, 131 - 137.

KITAHARA, S. (1960b) : Solubility of quartz in the aqueous sodium chloride solutions at high temperatures and high pressures; Rev. Phys. Chem., Japan, 30, 115 - 121.

KOLLER, B. (1976) : Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Uracher Thermalwasser; Dipl.-Arbeit, Universität Tübingen, unver.

KRAUSKOPF, K.B. (1956) : Dissolution and precipitation of silica at low temperatures; Geochim. et Cosmochim. Acta 10, 1 - 26.

KRAUSKOPF, K.B. (1967) : Introduction to geochemistry; McGraw Hill, New York.

LANDERGREN, S. (1954) : On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments; Deep Sea Research 1, 98 - 120.

LENHER, V., MERRILL, H.B. (1917) : Solubility of silica; Am. Chem. Soc. Jour. 39, 2630 - 2640.

LIBBY, W.F. (1959) : Tritium in hydrology and meteorology; in Res. in Geochem., ed. P.H. Abelson, N.Y., John Wiley & Sons Inc., 151 - 168.

LLOYD, R.M. (1967) : Oxygen - 18 composition of oceanic sulfate; Science 156, 1228 - 1231.

LLOYD, R.M. (1968) : Oxygen isotope behàvour in the sulfate-water system; Jour. Geophys. Res. 73, 18, 6099 - 6110.

LONGINELLI, A. (1968) : Oxygen isotopic composition of sulfate ions in water from thermal springs; Earth Planet. Sci. Letts. 4, 206 - 210.

LONGINELLI, A., CORTECCI, G. (1970) : Isotopic abundance of oxygen and sulfur in sulfate ions from river water; Earth Planet. Sci. Letts. 7, 4, 376 - 380.

LONGINELLI, A., CORTECCI, G. (1970) : Composizione istopica dell'ossigeno nei solfati, techniche di misura; Estratto dai Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia 26, 733.

LUECKE, W. (1971) : Zur Methode der Atomabsorptionsspektral-analyse der Erdalkalien und refraktären Oxide in geochem. Referenzproben mit einer N_2O-C_2H_2-Flamme; Neues Jahrb. Mineral, Monatshefte, 263 - 288.

LYON, G.L. (1974) : Geothermal gases; in Kaplan J.R., ed. Natural gases in marine sediments, New York, Plenum Press, 141 - 150.

LYON, G.L. (1973b) : Gas geothermometry; New Zealand Dept. Sci. and Indus. Research, Institute of Nuclear Sciences Progress Report 20, 41.

MÄUSSNEST, O. (1970) : Regionalmagnetische Vermessung Mittel-württembergs; Geol. Jb. 88, 567 - 586, Hannover.

MAHON, W.A.J. (1965) : Calcium and magnesium in the natural waters of New Zealand; N.Z. Jour. Sci. 8, 66 - 78.

MAHON, W.A.J. (1966) : Silica in hot water discharged from drillholes at Wairakei; N.Z. Jour. Sci. 9, 135 - 144.

MAHON, W.A.J. (1967) : Natural hydrothermal systems and the reaction of water with sedimentary rocks; N.Z. Jour. Sci. 10, 206 - 221.

MAHON, W.A.J. (1970) : Chemistry in the exploration and exploitation of hydrothermal systems; Proc. U.N. Sympos. on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa 1970, Geothermics. 2, 2, 1310 - 1322.

MAHON, W.A.J. (1973) : The chemical composition of natural thermal waters; Proc. Int. Sympos. on Hydrogeochem. and Biogeochem., Japan 1970, 1, Hydrogeochem.: Wash. D.C., J.W. Clark, 196 - 210.

MALIUK, G.A., ARTEMCHUK, V.G. (1974) : D / H and ^{18}O / ^{16}O ratios of formation waters as indicators of water-rock interaction; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 348 - 353.

MANDELSLOH, GRAF F. v. (1844) : Beobachtungen über die Zunahme der Erdwärme in dem 1186' württemb. tiefen Bohrloch zu Neuffen, angestellt mit dem Magnus'schen Geothermometer; N. Jb. Mineral, Geognosie, Petrefaktenkde, 440 - 443, Stgt.

MARINER, R.H., WILLEY, L.M. (1976) : Geochemistry of thermal waters in Long Valley, Mono County, Calif; Jour. Geophys. Res. 81, 5, 792 - 800.

MATSUBAYA, O., SAKAI, H., KUSACHI, I., SATAKE, H. (1973) : Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems; Geochim. Jour. (Japan) 7, 3, 123 - 151.

MATSUHISA, Y., MATSUBAYA, O., SAKAI, H. (1971) : BrF_5-technique for the oxygen isotopic analysis of silicates and water; Mass. spectroscopy 19, 124 - 133.

MATSUO, S., KURODA, Y., SUZUOKI, T., AOKI, K., HARIA, Y. (1978) : Mantle water based on the hydrogen isotopic ratios of hydrous silicates in the mantle; U.S.G.S. open file rep. 78 - 701, 278 - 280.

McKENZIE, W.F., TRUESDELL, A.H. (1977) : Geothermal reservoir temperatures estimated from the oxygen isotope compositions of dissolved sulfate and water from hot springs and shallow drillholes; Geothermics. 5, 51 - 61.

McMURTRY, G.M., POW-FOONG, Fan., COPLEN, T.B. (1977) : Chemical and isotopic investigations of groundwater in potential geothermal areas in Hawaii; Am. Jour. Sci. 277, 4, 438 - 458.

MERCADO, A., BILLINGS, G.K. (1975) : The kintics of mineral dissolution in carbonate aquifers as a tool for hydrological investigations; I. Concentration-time relationships; Jour. Hydrol. (Netherl.) 24, 3, 303 - 331.

MICHARD, G., FOUILLAC, C., (1976) : Remarques sur le geothermometre Na-K-Ca; Jour. Volcanol. and geothermal res. 1, 297 - 304.

MICHARD, G., STELLER, A., FOUILLAC, C., DUZOUNIAN, G., MANDEVILLE, D. (1976) : Subsuperficial changes in chemical composition of the thermomineral waters of Vichy Basin. Geothermal implications; Geochem. Jour. (Japan) 10, 155 - 161.

MILLS, G.A., UREY, H.C. (1940) : The kinetics of isotopic exchange between carbon dioxide, bicarbonate ion, carbonate ion and water;Jour. Am. Chem. Soc. 62, 1019.

MIZUTANI, Y. (1972) : Isotopic composition and underground temperature of the Otake Geothermal Water, Kyushu, Japan; Geochem. Jour. 6, 67 - 73.

MIZUTANI, Y., RAFTER, T.A. (1969a) : Oxygen isotopic composition of sulphates; 3. Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system; N.Z. Jour. Sci. 12, 54 - 59.

MIZUTANI, Y., RAFTER, T.A. (1969b) : Oxygen isotopic composition of sulphates; 5. Isotopic composition of sulphate in rain water, Gracefield, N.Z.; N.Z. Jour. Sci. 12, 69 - 80.

McCREA, J.M. (1950) : On the isotopic chemistry of carbonates and the paleotemperature scale; Jour. Chem. Phys. 18, 849 - 857.

MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C., STAVERMAN, W.H. (1974) : Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide; Earth. Planet. Sci. Letts. 22, 169 - 176.

MOREY, G.W., FOURNIER, R.O., ROWE, J.J. (1964) : The solubility of amorphous silica at 25 ^{o}C; Jour. Geophys. Res. 69, 1995 - 2002.

MOREY, G.W., FOURNIER, R.O., ROWE, J.J. (1962) : The solubility of quartz in water in the temperature interval from 29 ^{o}C to 300 ^{o}C; Geochim. et Cosmochim. Acta 26, 10, 1029 - 1043.

MOSER, H., STICHLER, W. (1970) : Deuterium measurements on snow samples from the Alps; Isotope Hydrology 1970, IAEA, Vienna, 43 - 57.

NEHRING, N.L., BOWEN, P.A., TRUESDELL, A.H. (1977) : Techniques for the conversion to carbon dioxide of oxygen from dissolved sulfate in thermal waters; Geothermics. 5, 63 - 66.

NEHRING, N.L., TRUESDELL, A.H. (1977) : Collection of chemical, isotope and gas samples from geothermal wells; Proc. of the 2nd workshop on sampling geothermal effluents, Feb. 1977, Las Vegas, Nevada.

NIR, A. (1964) : On the interpretation of tritium "age"-measurements of ground water; Jour. Geophys. Res. 69, 2589.

NIR, A. (1967) : Development of isotope methods applied to ground water hydrology; Proc. Sympos. on Isotope Technology in Hydrology, Cycle, Am. Geophys. Union, Monogr. Ser. 11, 109 - 122.

O'NEIL, J.R., ADAMI, L.H., EPSTEIN, S. (1975) : Revised value for the O^{18} fractionation between CO_2 and H_2O at 25 °C; Jour. Res. U.S.G.S. 3, 623 - 624.

O'NEIL, J.R., KHARAKA, Y.K. (1974) : Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 356 - 362.

OKAMOTO, G., OKURA, T., GOTO, K. (1957) : Properties of silica in water; Geochim. et Cosmochim. Acta 12, 1 - 2, 123 - 132.

PAČES, T. (1974) : Chemical composition of natural waters as a function of time; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 444 - 454.

PAČES, T. (1974) : Geothermal gradient and depth of ground water percolation in the Jachymov area; Vestnik Ústredního Ústavu Geologického 49, 209 - 213.

PAČES, T. (1975) : A systematic deviation from Na-K-Ca geothermometer below 75 °C and above 10^{-4} atm. P_{CO_2}; Geochim. et Cosmochim. Acta 39, 541 - 544.

PANICHI, C., CELATI, R., NOTO, P., SQUARCI, P., TAFFI, L., TONGIORGI, E. (1974) : Oxygen and hydrogen isotope studies of the Larderello (Italy) geothermal system; in Isotope techniques in ground water hydrology 1974, Vienna IAEA 2.

PEARSON, F.J.Jr., TRUESDELL, A.H. (1978) : Tritium in the waters of Yellowstone National Park; U.S.G.S. open file rep. 78 - 701, 327 - 329.

PERFIT, M.R., LAWRENCE, J.R. (1979) : Oxygen isotopic evidence for meteoric water interaction with the Captain's Pluton, Aleution Islands; Earth Planet. Sci. Letts. 45, 16 - 22.

PRASOLOV, E.M., LOBKOV, V.A. (1977) : Carbon istope data on the formation and migration of methane; Geochem. Internation. 14, 1, 72.

PRESSER, T.S., BARNES, I. (1974) : Special techniques for determining chemical properties of geothermal water; U.S. Geol. Survey Water Resources Invest. 15, 22 - 74.

RAFTER, T.A. (1967) : Oxygen isotopic composition of sulphates - Part 1, a method for the extraction of oxygen and its quantitative conversion to carbon dioxide for isotope radiation measurements; N.Z. Jour. Sci. 10, 493 - 510.

RAFTER, T.A., MIZUTANI, Y. (1967) : Oxygen isotope compositions of sulfates; 2. Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulfates and the relationship to their environment and to their $S^{34}S$ values; N.Z. Jour. Sci. 10, 815 - 840.

RYBACH, L. STEGENA, L. (1979) : Contributions to current research in geophysics 7; geothermics and geothermal energy; Birkhäuser Verlag, Basel

SAKAI, H. (1977) : Sulfate water isotope thermometry applied to geothermal systems; Geothermics. 5, 67 - 74.

SAKAI, H., KROUSE, H.R. (1971) : Elimination of memory effects in ^{18}O / ^{16}O determinations in sulphates; Earth Planet. Sci. Letts. 11, 369 - 373.

SAKAI, H., MATSUBAYA, O. (1977) : Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems; Geothermics. 5, 97 - 124.

SCHWARCZ, H.P. (1969) : The stable isotopes of carbon; Handbook of Geochem., ed. K.H. Wedepohl, Springer Verlag.

SHARMA, T., CLAYTON, R.N. (1965) : Measurement of ^{18}O / $^{16}/o$ ratios of total oxygen of carbonates; Geochim. et Cosmochim. Acta 29, 1347 - 1353.

SHEPPARD, S.M., EPSTEIN, S. (1970) : D / H and ^{18}O / ^{16}O ratios of possible mantle or lower crustal origin; Earth Planet. Sci. Letts. 9, 232 - 239.

SHEPPARD, S.M.F., NIELSEN, R.L., TAYLOR, H.P. (1971) : Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from porphyry copper deposits; Econ. Geol. 64, 755 - 777.

SHIKAZANO, N. (1976) : Thermodynamic interpretation of Na-K-Ca geothermometer in the natural water system; Geochem. Jour. 10, 47 - 50.

SIEVER, R. (1957) : The silica budget in the sedimentary cycle; Am. Mineralogist 42, 821 - 841.

SIEVER, R. (1962) : Silica solubility, 0 - 200 °C, and the diagenesis of siliceous sediments; Jour. Geol. 70, 127 - 150.

SIGVALDASON, G.E. (1973) : Geochemical methods in geothermal exploration; in Armstead, H.C.H., ed Geothermal Energy : review of research and development (Earth Sciences 12) : Paris, UNESCO, 49 - 59.

SILVERMAN, S.R. (1951) : The isotope geology of oxygen; Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 26 - 42.

SIPPEL, R.F., GLOVER, E.D. (1964) : The solution alteration of carbonate rocks; the effects of temperatures and pressure; Geochim. et Cosmochim. Acta 28, 1401 - 1417.

SOREY, M.L., LEWIS, R.E. (1976) : Convective heat flow from hot springs in the Long Valley Caldera, Mono County, Calif.; Jour. Geophys. Res. 81, 5, 785.

STAHL, W., SCHOELL, M., WENDT, I. (1973) : Radiometrische Altersbestimmungen und Anwendung stabiler Isotope in der geologischen Forschung; Informationsheft des Büro Eurisotop, Serie Monographien 25, 78, 105.

STAHL, W., AUST, H., DOUNAS, A. (1974) : Origin of artesian and thermal waters determined by oxygen, hydrogen and carbon isotope analysis of water samples from the Sperkhios Valley, Greece; Isot. Techn. Ground Water Hydrol. Proc. Sympos., Vienna 1974 (Vienna I.A.E.A.) 1, 317 - 339.

STEINER, A. (1974) : Interaction between hot water and silicic rocks in the active geothermal area at Wairakei, N.Z.; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 236 - 249.

SWANBERG, C.A., MORGAN, P. (1979) : The linear relation between temperatures based on the silica content of ground water and regional heat flow : a new heat flow map of the United States; Geothermics and geothermal energy, reprinted from PAGE OPH, e. Rybach, L., Stegena, L., Birhäuser Verlag, Basel, 227.

TAYLOR, H.P.Jr. (1967) : Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits; Geochem. of hydrothermal ore deposits; Holt, Rinehart & Winston, Inc. N.Y., ed by H.L. Barnes, 109 - 142.

TAYLOR, H.P.Jr. (1971) : Oxygen isotope evidence for large scale interaction between meteoric ground water and tertiary granodiorite intrusions, Western Cascade Range, Oregon; Jour. Geophys. Res. 76, 7855.

TAYLOR, H.P.Jr. (1977) : Application of ^{18}O / ^{16}O and D / H studies to problems of water-rock interactions in granitic batholiths; Proc. 2nd Int. Sympos. on water-rock interaction; Section III, high temperature water-rock interaction, III-70 - III-79.

THOMPSON, J.M. (1975) : Selecting and collecting thermal springs for chemical analysis, a method for field personel; U.S. Dept. Ing. Geol. Survey open file rep. 75 - 68.

TRUESDELL, A.H. (1974) : Oxygen isotope eytivities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures consequences for isotope geochemistry; Earth. Planet. Sci. Letts. 23, 387 - 396.

TRUESDELL, A.H. (1974) : Chemical evidence of subsurface structure and fluid flow in geothermal system; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 250 - 257.

TRUESDELL, A.H. (1976) : Summary of section 3; Geochemical techniques in exploration; Proc. 2nd U.N. Sympos. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco 1975, 1, U.S. Govt. Printing Office.

TRUESDELL, A.H., SINGERS, W. (1971) : Computer calculation of down-hole chemistry in geothermal areas; New Zealand Dept. Sci. and Indus. Res. Rep. no. CD 2136, also Jour. of Res. of the U.S.G.S. 2, 3, 271 - 278.

TRUESDELL, A.H., SINGERS, W. (1974) : The calculation of aquifer chemistry in hot water geothermal systems; Jour. Res. U.S.G.S. 2, 3, 271 - 278.

TRUESDELL, A.H., FOURNIER, R.O. (1976) : Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin; Proc. 2nd U.N. Sympos. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1975, 1, U.S. Govt. Printing Office.

TRUESDELL, A.H. FRYE, G.A. (1977) : Isotope geochemistry in geothermal reservoir studies; Paper no. SPE 6533, presented for 47th Anuual Califoria Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Bakersfield, Calif., 13 - 15.

TRUESDELL, A.H., NATHENSON, M. (1977) : The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic compositions of Yellowstone Thermal Waters; Jour. Geophys. Res. 82, 26, 3694 - 3703.

TRUESDELL, A.H. FOURNIER, R.O. (1977) : Procedure for estimating the temperature of a hot water component in a mixed water by using a plot of dissolved silica versus enthalpy; Jour. Res. U.S.G.S. 5, 1, 49 - 52.

TRUESDELL, A.H., RYE, R.O., WHELAN, J.F. (1978) : Sulfate chemical and isotopic patterns in thermal waters of Yellowstone Park, Wyoming; U.S.G.S. open file rep. 78 - 701, 435 - 436.

VINOGRADOV, A.P., DEVIRTS, A.L., DOBKINA, E.I. (1968) : The current tritium contents of natural waters; in Geochem. of water, ed. Y. Kintano, Halsted Press, 1975, reprinted from Geochem. Int. 5 (5), 952 - 966.

VOGEL, J.C. (1959): Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen; Geochim. et Cosmochim. Acta 16, 236 - 242.

WHITE, D.E. (1957b) : Magmatic, connate and metamorphic waters; Bull. Geol. Soc. Am. 68, 1659 - 1682.

WENDT, I. (1968) : Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependance in the system CO_2-gas-CO_2 in solution and HCO_3 - CO_2 in solution; Earth. Planet. Sci. Letts. 4, 64 - 68.

WILLIAMS, A.E. (1978) : Circulation in a fossil geothermal area $\delta^{18}O$ study; U.S.G.S. open file rep. 78 - 701, 454 - 455.

WHITE, D.E. (1965) : Saline waters of sedimentary rocks; in Fluids in Subsurface Environments; A Sympos. Am Assoc. Petrol. Mem. 4, 342 - 366.

WHITE, D.E. (1968) : Environments of generation of some base-metal ore deposits; Econ. Geol. 63, 301 - 335.

WHITE, D.E. (1970) : Geochemistry applied to the discovery evaluation and exploitation of geothermal energy resources; Proc. U.N. Sympos. on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa, 1, 2, Geothermics Spec.-Issue 2.

WHITE, D.E. (1974) : Diverse origins of hydrothermal ore fluids; Econ. Geol. (U.S.) (Stable isot. appl. probl. ore deposits, Sympos. Dallas, 1973) 69, 6, 954 - 973.

WHITE, D.E. (1957) : Magmatic connate and metamorphic waters; Geol. Soc. Am. Bull. 68, 1659 - 1682.

WHITE, D.E. (1974) : Thermal and mineral waters of different origins; Proc. Int. Sympos. on water-rock interaction, Praha 1974, 38 - 44.

WHITE, D.E., BARNES, I., O'NEIL, J.R. (1973) : Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin, California Coast Ranges; Geol. Soc. Am. Bull. 84, 2, 547 - 560.

WHITE, D.E., BRANNOCK, W.W., MURATA, K.J. (1956) : Silica in hot spring waters; Geochim. et Cosmochim. Acta 10, 27 - 59.

WICKMAN, F. (1956) : The cycle of carbon and the stable carbon isotopes; Geochim. et Cosmochim. Acta 9, 136 - 153.

ZIMMERMANN, U., ZOETL, J. (1971) : Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalt von Gasteiner Thermal- und Kaltwässern; Steirische Beiträge zur Hydrogeologie 23, 127 - 132.

Danksagung

Meinem Lehrer Herrn Prof.Dr.H.Friedrichsen,auf dessen Anregung diese Arbeit zustande kam,möchte ich an erster Stelle meinen Dank aussprechen.Er hat sich mit Interesse am Fortgang der Arbeit beteiligt und war stets ein aufmerksamer Gesprächs-und Diskussionspartner,der zur richtigen Zeit wichtige Impulse zu geben vermochte.
Herrn Prof.Dr.S.Hoernes gebührt mein Dank für die freundschaftliche und unermüdliche Hilfe bei allen technischen und wissenschaftlichen Problemen.Er hat sehr viel dazu beigetragen, daß ich mich intensiv mit allen anfallenden Labortechniken vertraut machen konnte.
Auch Herr Dr.B.Taylor hat vor allem zu Beginn der Arbeit wichtige Gedanken in die Diskussion gebracht und war mir ein hilfsbereiter Gesprächspartner,Kollege und Freund.
Herrn Dr.K.D.Balke oblag die Koordination der verschiedenen Programme;auch ihm verdanke ich wichtige Diskussionsbeiträge und Vorschläge.
Fruchtbar und anregend waren die Gespräche und Diskussionen, die ich mit meinem Kollegen,Herrn Dipl.Geol. W.Küspert in manch langen Nächten im Labor führte.
Ferner gilt mein Dank Frau G.Bartholomä für ihre Hilfe und Beratung bei Mineraltrennungen,Fräulein I.Ziech für die Durchführung von chemischen Analysen,Fräulein A.Schneck für chemische Analysen und Fotoarbeiten,Frau M.Schumann für die Ausführung von Isotopenanlysen,Frau C.Schwartz für Isotopenanalysen und Messungen und Frau I.Rupp ebenfalls für die Durchführung von Isotopenanalysen.
Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr.G.Graup für seine Beratung und Hilfe bei der Bestimmung von Dünnschliffen bedanken.
Mein Dank gilt ebenfalls Herrn J.Mällich für die Präparation von Dünnschliffen und Herrn R.Kürner sowie seinen Mitarbeitern für ihre geleistete,gute Arbeit.
Herrn Dr.G.Dietrich,der die Forschungsbohrung betreute,gilt mein Dank für die Überlassung von Gesteins- und Gasproben und seine übrige Unterstützung.
Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr.W.Rauert von der Gesell-

schaft für Strahlen-und Umweltforschung in München,für die Durchführung der Tritiumanalysen.
Nicht zu vergessen mein Dank an die Direktoren und Verwaltungen der Thermalbäder,die mir in großzügiger Weise bei der Probennahme behilflich waren und an die Deutsche Forschungsgemeinschaft,die diese Arbeit finanziell unterstützte.

Lebenslauf

Geboren am 29.11.1949 in Aalen, Baden-Württemberg als Sohn des Maschinen-Schlossers Otto Koller und seiner Ehefrau Thekla, Damenschneiderin.
Von 1956-1961 Besuch der Volksschule in Aalen-Hofherrnweiler.
1961 Eintritt in das neusprachliche Schubart-Gymnasium in Aalen; dort 1969 Abitur.
Von 1969-1970 Wehrdienst als Wehrpflichtiger. Im Sommersemester 1971 Beginn des Studiums der Anglistik mit Nebenfach Geographie an der Universität Tübingen.
Ab Wintersemester 1972/1973 Wechsel in das Hauptfach Geologie.
Von 1975 bis 1976 Diplomarbeit über hydrogeologische und isotopengeochemische Probleme in einem Geothermalgebiet.
1977 Diplomprüfung in Geologie. Im selben Jahr zwei Monate Praktikantentätigkeit bei einer Erdgasbohrung.
Ab Juni 1977 Beginn einer Dissertation über ein Thema der Geothermik-Forschung.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Doktoren:

In Geologie: J.Lodemann† , R.Schönenberg, G.Einsele, A.Seilacher, D.Herm, J.Loeschke, F.Westphal, J.Wiedmann, J.Wendt, K.D.Balke, J.Neugebauer

In Mineralogie: W.von Engelhardt, W.Weiskirchner, W.Bayh, D.Stöffler, F.Lippmann, J.Arndt, H.Friedrichsen, H.H.Schock

In Chemie: E.Lindner

In Physik: F.Gönnenwein